Greshoff

Chemische Studien über den Hopfen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Facultät

der

Universität Jena

vorgelegt von

Maurits Greshoff,

Premierleutnant-Apotheker der Niederländischen Colonial-Armee.

Druck von J. L. Stich in Nürnberg.

Seinem lieben Bruder

Anton Greshoff

zu Kindshassa am oberen Kongo

gewidmet

vom

Verfasser.

Vorwort.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommer 1885 auf Veranlassung des Herrn Geh. Hofrathes Prof. Dr. A. Geuther im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Jena begonnen. Ich hoffte selbige bei meiner Rückkehr an die Universität Utrecht zum völligen Abschluß zu bringen, wurde leider durch eine längere Krankheit an meinem Vorhaben gehindert und so die mir zur Untersuchung verbliebene Zeit eine sehr beschränkte; ich theile dies lediglich mit, Denen zur Nachricht, welchen ein Mißverhältniß in der auf die Darstellung der Hopfenpräparate und deren Untersuchung verwendete Mühe auffallen möchte.

Es ist mir eine theure Pflicht, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen dem Herrn Prof. Geuther zu Jena, welcher meiner Arbeit stets ein reges Interesse zu Theil werden ließ, sowie Herrn Prof. Dr. H. Wefers Bettink zu Utrecht, welcher mir im Pharm. Laboratorium der Reichs-Universität daselbst die Gelegenheit darbot, meine Untersuchung abzuschließen, sie auch wesentlich förderte.

Herr Prof. Dr. Arthur Wichmann zu Utrecht hat mir bei der Uebersetzung freundlichst zur Seite gestanden, so auch Herr Apotheker J. L. B. v. d. Marck, z. Z. in Roermond. Beiden letztgenannten Herren dankt es der Autor, daß diese Abhandlung in seiner Abwesenheit als deutsches Buch erscheinen kann, da er selbst bereits wenige Tage, nachdem seine Arbeit von der Facultät genehmigt, die Reise nach Java antreten mußte.

Schließlich sage ich Allen, welche meine Arbeit unterstützt haben, meinen besten Dank, muß aber speciell die Firma Gehe & Co. zu Dresden und den Herrn Brauereibesitzer Ulrich Deinhardt zu Wickerstedt bei Apolda nennen, da diese Herren mir hilfreichst das Material zu der auf S. 43 beschriebenen Untersuchung lieferten.

's Gravenhage, März 1887.

M. Greshoff.

Chemische Literatur des Hopfens.

I. Planche. Journal de Pharm., tome 8, pag. 288. — Manuel des plantes usuelles et indigènes, de Loiseleur-Deslongchamps. 1819.

II. Hofmann (C. A.) Ueber den Hopfen, chemische Untersuchung. 1820.

III. Ives. American Journ. of Science de Lillmann, II, pag. 302. 1820. — Annals of Philosophie, new series, t. I, pag. 194. 1821.

IV. Lebaillif. Journ. de Chim. méd. 1820.

V. Payen und Chevalier. Journ. de Pharm. tome 8, pag. 209. — Annales de Chim. et de Physique, t. 20, p. 301. 1822. — Dingler's Polyt. Journ. Bd. 11 S. 75. — Geiger's Magazin, Bd. XVII.

VI. Pelletan. Payen und Chevalier. Journal de Chim. méd. II, p. 527.

VII. Raspail. Mémoire sur l'orginisation de la Lupuline. 1827.

VIII. Raspail. Nouveau système de Chim. organ. t. 2, p. 184. 1838.

(VIII.*) Nesbit. Echo du monde savant. 1846. Nr. 29, 30. (Ref. in XL, p. 48.)

IX. Doebereiner. Deutsches Apothekerbuch III, S. 636. 1847.

X. Watts. Philos. Magazin (3) XXXII, S. 54. 1848.

XI. Bohlig. Buchner's Repert. VIII S. 308.

XII. Way und Ogston. Journ. of the Royal Agric. Soc. of England. Vol. IX, part. 1 — ibid. Vol. IX part. 2. 1850.

XIII. Winckler. Jahrb. für Pharm. Augs. 1852.

XIV. Wagner. Journ. für praktische Chemie, Bd. LVIII, p. 351. — Dingler's Polytechn. Journ. Bd. CXXVII, S. 217. 1853.

XV. Personne. Compt. Rend. XXXVIII, p. 309. 1854. — Pharmac. Centralhalle, 1854 S. 228. — Journ. de pharm. XXVI p. 241, XXVII p. 22. — Annales des Sciences nat. 4. série 1854, Botanique tome 1, pag. 300. — Wittstein's Vierteljahrschrift für Pharm. XII, S. 504.

XVI. Mulder (G. J.). Het Bier scheikundig beschouwd, Bladz 77. 1858. — Deutsche Uebersetzung: G. J. Mulder-C. Grimm: Die Chemie des Bieres.

XVII. Vlaanderen. Scheikundige Verhandelungen en Onderzoekingen van G. J. Mulder. — deil II, Bladz 87. 1858. — Jahresbericht für Chemie 1858, S. 448.

XVIII. Wagner. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. CLIV, S. 365. 1859. — Vierteljahrschr. für pr. Pharm. IX, S. 262.

XIX. Daubrawa. Verhandlungen des niederösterreichischen Gewerbe-Vereins 1859.

XX. Peters. Chem. Ackermann 1859.

XXI. Winckler. N. Jahrb. f. Pharm. XVI, S. 134. 1861.

XXII. Lermer. Vierteljahrschr. f. pr. Pharm. Bd. 12, S. 504. 1863. — Dingler's Polytechn. Journal Bd. CLXIX, S. 54. — Russ. Zeitschr. Pharm. III, S. 60. Vierteljahrschr. f. pr. Pharm. Bd. 13, S. 182. 1864.

XXIII. Wheeler. Journ. für prakt. Chemie Bd. XCIV, S. 385. 1865.

XXIV. Grath. Houblon description etc. 1866.

XXV. Méhu. Étude du Houblon et du Lupulin. Thèse. Montpellier. 1867.

XXVI. Leuchs. Journ. für prakt. Chemie Bd. CI, S. 137. 1867.

XXVIII. Siewert. Chem. Centralbl. S. 180. 1870. — Zeitschr. für die ges. Naturw. XXXII S. 13.

XXIX. Blas. Journ. de pharm. d'Anvers. 1870. — Journ. de chim. méd., de pharm. et de Toxical. 5. Série VI, p. 396.
XXX. Enders. Bulletin de la Société chim. de Paris. 1870.
XXXI. Flückiger. Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1872 S. 169,
XXXII. Metz. Bayerischer Bierbrauer 1872 Nr. 2, S. 17.
XXXII*). Griesmayer. Dingler's polytechn. Journ. Bd. 212, S. 67. 1874.
XXXIII. Etti. Ann. der Chem. Bd. 180, S. 223. 1876.
XXIV. Lermer. Chem. Centralbl. 1865 S. 32.
XXXIV. Weselsky. Ber. der Deutch. Chem.-Ges. IX. S. 217. 1876.
XXXV. Kühnemann. Chem. Sectionsber. der Naturforscherversf. in München 1877. — Ber. der D. Chem.-Ges., Bd. 10, S. 2231.
XXXVI. Lintner. Lehrb. d. Bierbrauerei. 1877.
XXXVII. von Wagner (L.). Handb. der Bierbrauerei. 5⁰ Aufl. 1877.
XXXVIII. Bissell. American Journ. of Pharm. Vol. 49, p. 582. 1877.
XXXIX. Etti. Dingler's polytechn. Journal CCXXVIII. S. 354. 1878.
XL. Weiß. Der Hopfen. Wien 1878.
XLII. Jßleib. Archiv der Pharm. Bd. 216 (XIII), S. 345. 1880. — Chem.-Ztg. 5, 61. — Der Bierbrauer 12, 32.
XLV. von Schwarzkopf. Der Hopfen und das Bier in naturh. und medic. Hinsicht. 1881.
XLVI. Ossipow. Journ. für prakt. Chem. 28. S. 447. 1883.
XLVII. Marquis. Pharm. Zeitschr. für Rußl. 1884. S. 603.
XLVIII. Grieß und Harrow. Ber. der Deutsch, Chem.-Ges. XVIII. S. 717. 1885.
XLIX. Ossipow. Journ. für prakt. Chem. 34. S. 238. 1886.
L. Bungener. Zeitschr. für das ges. Brauwesen. 1884, S. 93. 1885, S. 267.
LI. Bungener. Bulletin de la Soc. Chimique de Paris. Nr. 9. 1886. Vierteljahrsschr. a. d. Geb. der Chemie der Nahrungs- u. Genußm. I. S. 95).

Einleitung.

Mit dem vollsten Rechte wird dem Hopfen[1]) eine sehr wichtige Stelle unter den, im menschlichen Haushalte, angewandten Gewächsen eingeräumt — ist er doch einer der Hauptbestandtheile des wichtigsten Volksgenußmittels, des Bieres.

Der Mann, welcher zuerst den Hopfen dem Malzgetränke hinzufügte, hat aus den zahlreichen gewürzigen, bitteren und gerbstoffhaltigen Pflanzen, welche die Natur ihm darbot, die richtige Wahl getroffen, denn bis zum heutigen Tage hat kein anderer Stoff — weder Natur- noch Kunstproduct — den Hopfen im Biere zu ersetzen vermocht[2]). In Anbetracht seiner großen Bedeutung für die Brau-Industrie[3]), und ferner der, wenn auch beschränkten, Anwendung in der Medicin[4]) darf es nicht Wunder nehmen, daß dieser Pflanze, sowie ihren Bestandtheilen, von Seiten der Chemiker bereits seit längerer Zeit ein reges Interesse entgegengebracht worden ist. So ist denn auch die Hopfen-Literatur, welche vom Anfange dieses Jahrhunderts datirt, also seit einer Zeit, da man anfing, sich mit der chemischen Untersuchung der Pflanzenstoffe überhaupt zu beschäftigen, allmählig in erheblichem Maaße angeschwollen. Bereits im Jahre 1859 konnte Kopp die bis dahin bekannt gewordene chemische Literatur in einer besonderen Abhandlung*) zusammenstellen, und seitdem hat fast jedes Jahr, in der letzteren Zeit sogar fast jeder Monat, neue Beiträge zur Kenntniß des Hopfens geliefert. Entspräche der Umfang dieser Literatur auch unserem Wissen, so dürfte man die in dieser Pflanze enthaltenen Stoffe zu den am genauesten bekannten zählen, aber leider können wir dem noch jüngsthin gefällten Urtheile**): „Es liegen viele „Versuche von Chemikern vor, welche die Bestandtheile des Hopfens untersucht haben, „aber ich habe kaum ein Gebiet der Chemie gefunden, auf welchem so viele Wider- „sprüche vorhanden waren, wie gerade auf diesem" nur vollkommen beistimmen.

Durch die im Nachfolgenden mitgetheilten Untersuchungen habe ich getrachtet, einen Beitrag zur Klärung der bestehenden Widersprüche zu liefern, doch ist es mir nicht gelungen, die Schwierigkeiten, welche sich dem Studium der Hopfenbestandtheile entgegenstellen[5]), völlig zu überwinden.

Zuvor möge es mir jedoch gestattet sein, eine vollständige Uebersicht aller der chemischen und toxicologischen Untersuchungen, welche unseren Stoff betreffen, zu geben.

---

*) Im Rep. de Chim. appl. 1859.

**) Hayduck. Norddeutsche Brauer-Zeitung 1885.

I. Geschichtlicher Theil.

Allgemeines.

Wie wir bereits gesehen, nimmt die chemische Untersuchung der Bestandtheile des Hopfens, sowie die Anwendung der Hopfendrüsen in der Medicin mit dem Beginn dieses Jahrhunderts ihren Anfang. Zu Heilzwecken war der Hopfen bereits sehr lange vor jener Zeit im Gebrauch, und zur Bierbereitung wird er schon in Schriften aus dem 9. Jahrhundert erwähnt [6]).

Deroche wandte im Jahre 1803 zuerst das Hopfenmehl medicinisch an. Planche, ein Pariser Apotheker, führte das neue Mittel sodann in Frankreich ein und lieferte eine einfache Untersuchung, welche jedoch erst 1819 veröffentlicht wurde (I). In Deutschland rührte die erste Analyse von C. A. Hofmann her, der darüber in seinem Buche „Ueber den Hopfen" berichtete (II). Allgemein schätzten die damaligen Aerzte den Hopfen und das Hopfenmehl nicht höher, als ein brauchbares Tonicum, und erst in späterer Zeit lernte man die specifischen Eigenschaften dieses Mittels etwas näher kennen.

Bryorley (Diss. inaug.) publicirte die ersten klinischen Daten. Eine erste ausführliche chemische Untersuchung verdankt man dem New-Yorker Arzte Ansel W. Ives [7]) im Jahre 1821 (III). Dieser beschäftigte sich besonders mit dem gelben Pulver (Hopfenmehl, Hopfenstaub, wohl richtiger Hopfendrüsen genannt), welches die Blumenhüllblätter und die Deckschuppen der Hopfenzapfen bedeckt. Ives gab diesem Pulver den Namen L u p u l i n. Dieses Lupulin ist nur als hystologisches Element zu betrachten, aber nicht als ein „corpus chemicum", wie der Name vermuthen läßt, denn es ist aus sehr verschiedenen Stoffen zusammengesetzt. „Eine wahre chemische Musterkarte", wie ein Schriftsteller es einmal genannt hat*).

Ives' Analyse, sowie die später zu nennenden, habe ich in einer Tabelle zusammengestellt (S. 18). Da der Hopfen ohne „Lupulin" ekelerregend und nicht gewürzig schmeckt, zog Ives den Schluß, daß lediglich im Lupulingehalt der Werth des Hopfens läge, und gab er den Rath, in der Bierbrauerei in Zukunft „Lupulin" anzuwenden. Dieser Vorschlag, von Anderen wiederholt, hat jedoch, und wohl mit Recht, keinen Eingang gefunden**). In chronologischer Ordnung muß auf Ives folgend die Untersuchung der französischen Gelehrten Pelletan, Payen und Chevalier genannt werden (V, VI). Auch diese halten das „Lupulin" für den Sitz der typischen Bestandtheile des Hopfens. In Bezug auf ihre Analyse verweise ich auf die hintenstehende Tabelle, ebenso wird über die Eigenschaften, welche sie den Hopfenbestandtheilen zuschreiben, später Ausführliches berichtet werden. Raspail (VII) verfolgte die botanische Bedeutung und Entwickelung der Hopfendrüsen; ein Studium, welches später von Personne (XV) und Héhn (XXV) wieder aufgenommen wurde [8]). Wagner (XIV) und Personne (XV)

*) von Wagner, Lehrbuch der Bierbrauerei.

**) Hopfenmehl enthält nur eine Spur der wichtigen Gerbsäure.

analysirten das ätherische Oel des Hopfens und kamen zu dem Schluß, daß dieses schwefelfrei ist; Payen und Chevalier (V) hatten, durch Verwendung geschwefelten Hopfens, Schwefel in dem Oele gefunden und dieses deshalb in die Kategorie der Cruciferen-Oele gestellt. Wagner fand ferner, daß es aus zwei verschiedenen Oelen zusammengesetzt ist. Während durch diese Untersuchungen, später von G. J. Mulder (XVI) wiederholt, schon längst eine gewisse Harmonie bezüglich des Hopfenöles erzielt worden ist, kann dieses nicht von dem wichtigen bitteren Principe gesagt werden.

Der Bitterstoff von Ives ist löslich in Wasser und Alkohol; der von Payen und Chevalier dargestellte thut dies gleichfalls, reagirt außerdem neutral und ist amorph, unveränderlich durch Säuren und Alkalien. Personne spricht von einer stickstoffhaltigen bitteren Substanz. Doebereiner (IX) hat eine Vorschrift gegeben zur Reindarstellung eines in Aether fast unlöslichen Bitterstoffes. Lermer (XXII) fand einen stickstofffreien, in Aether löslichen, sauerreagirenden und krystallinischen Bitterstoff, welcher jedoch in Wasser gänzlich unlösbar, und also wiederum ein anderer war, als der von Etti (XXXIII) gefundene, der sich in Wasser vollständig löst. Der Bitterstoff von Ißleib (XLII) (dessen Untersuchung ich ebenfalls später eingehender erörtern werde) weicht von dem Etti'schen abermals ab, unter Anderem dadurch, daß er amorph ist. Was bei letztgenanntem (Ißleib'schen) Präparate jedoch besonders in's Auge springt, ist, daß es nur zu 0.004 % $\left(\frac{4}{100\,000}\right)$ aus dem Hopfen erhalten wurde, während doch die obengenannten Chemiker bis zu 10 % davon vorfanden.

Neben dem Bitterstoffe (stricte sensu) hat man auch oft das Hopfenharz als den Träger des bitteren Geschmackes betrachtet. Den Untersuchern, welche dieser Meinung sind, stehen jedoch mindestens ebensoviele gegenüber, welche das Hopfenharz als vollkommen geschmacklos und von gar keiner Bedeutung hinstellen. So z. B. G. J. Mulder (XVI) und Vlaanderen (XVII) 1858, Leuchs (XXVI) 1867 und Etti (XXXIX) 1878.

Der dritte bedeutungsvolle Bestandtheil, der Hopfengerbstoff, ist von den älteren Forschern auffallend vernachlässigt worden, und seine chemische Kenntniß verdanken wir hauptsächlich Etti 1876 (XXXIII).

Von den übrigen Körpern erwähnen wir hier noch die vielbesprochenen Hopfen-Alkaloide, an deren Anwesenheit man stets festgehalten hat, ohne daß die Kenntniß ihrer Eigenschaften weiter gefördert worden ist, als zu einer allgemeinen Charakteristik.

Die anorganischen Hopfenbestandtheile sind wiederholt untersucht worden. Die Aschenanalyse hat aber, der Natur der Sache gemäß, keine so großen Widersprüche hervorgerufen.

Ein Theil der vielfach sich widersprechenden Resultate, welche bei der Untersuchung der organischen Verbindungen im Hopfen erzielt worden sind, darf man wohl auf die verschiedenen Methoden, welche angewandt wurden, zurückführen. Andererseits unterliegt es aber keinem Zweifel, daß der Hopfen eine sehr wechselnde chemische Zusammensetzung besitzt, weil nicht nur Standort, Klima und Bodenverhältnisse, sondern, und vielleicht in noch höherem Maaße, das Trocknen und die weitere Behandlung, sowie die Dauer und Weise des Aufbewahrens von großem, den Interessenten nur zu gut bekanntem Einfluß sind.

Das Gleichgewicht zwischen den natürlichen Hopfenbestandtheilen wird von chemischen und physischen Agentien aufgehoben, und der Untersucher findet nur die Spaltungsproducte, oder sogar wohl neu entstandene Körper vor, deren Eigenschaften gerade so oft verändern wie die Verhältnisse, unter denen die Analyse stattfindet.

Specielles.

I. Bitterstoff.

Ives (III) gab zuerst an, daß „Lupulin" einen Bitterstoff enthält, der in Alkohol und Wasser löslich ist. Pelletan, Payen und Chevalier (VI) beschreiben diesen Bitterstoff, „Lupulin" (stricte sensu) als eine Substanz, welche gelblichweiß und leichter in warmem als in kaltem Wasser löslich ist. Die wässerige Lösung ist von neutraler Reaction und wird von Säuren und Alkalien nicht zersetzt. Sie bereiteten ihn auf folgende Weise: das wässerige Hopfenextract wird unter Kalkzusatz mit Alkohol behandelt, der Alkohol abfiltrirt und verdunstet. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, erwärmt, mit Aether ausgewaschen und vorsichtig getrocknet.

Auch in Doebereiner's „Deutsches Apothekerbuch" (IX) findet man eine ähnliche Vorschrift, und wird der Bitterstoff als eine weiße oder schwach gelbliche, undurchsichtige Masse beschrieben, die sich in fünf Theilen kochenden Wassers, noch leichter in Alkohol, aber fast gar nicht in Aether löst. Die wässerige Lösung bedeckt sich beim Abdampfen mit einer braunen Haut. In der Hitze wird der Bitterstoff zerstört, ohne Bildung ammoniakalischer Producte.

Nach Leuchs (XXVI) besitzt der Bitterstoff die Eigenschaft, von Holzkohle, Essig, Weinsäure, ja sogar durch langes Stehen an der Luft vernichtet zu werden. Die Ursache der Entbitterung liegt in Sauerstoffentziehung, denn ebenso wirken reducirende Agentien, wie SO_2, CH_3COH, $HCOOH$ u. s. w.

Personne fand einen Bitterstoff, dessen wässerige Lösung Fällungen mit Gerbsäure, Jodjodkalium u. s. w. gab. Für sich erhitzt, entband er Honiggeruch und ammoniakalische Dämpfe. Die Reindarstellung gelang nicht, er glaubte aber, diesen äußerst unbeständigen Stoff unter die Alkalien rechnen zu können.

Vlaanderen (XVII) widerspricht jedoch dieser Angabe (der Unlöslichkeit des „Lupulins" in Aether auf das Entschiedenste, da er vergeblich versuchte, in jener Weise einen Bitterstoff zu isoliren. Er ist nach seiner Angabe zweifelsohne in Aether löslich, ganz so wie sein Begleiter, das Hopfenharz, und eben deshalb kaum vom letzteren zu trennen.

Von größerer Bedeutung ist Lermer's Untersuchung (XXII), wenn auch hier die Kritik viel zu rügen findet. Lermer behandelt das ätherische Hopfenextract mit Spiritus von 90%, wobei das „Myricin" (cf. Hopfenwachs) ungelöst zurückbleibt. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes wird das Extract wieder mit Aether aufgenommen und mit Kalilauge so lange ausgeschüttelt, bis letztere nicht mehr eine tief gelbe Farbe annimmt. Durch diese Behandlung geht der größte Ueberschuß der harzartigen Körper in die wässerige Kalischicht, während der Bitterstoff im Aether gelöst bleibt und hernach mit Wasser ausgeschüttelt werden kann. Die wässerige Lösung des Bitterstoffs (als Kali-Verbindung anwesend) wird nunmehr mit schwefelsaurem Kupferoxyd gefällt. Die so entstandene Cu-Verbindung hat eine schöne blaue Farbe, verblaßt aber schnell beim Trocknen. Um aus diesem Kupfersalz den Bitterstoff wieder abzuscheiden, löst Lermer dasselbe in Aether und zersetzt mit Schwefelwasserstoff. Die erhaltene ätherische Lösung des reinen Bitterstoffes wird im Kohlensäurestrom abgedunstet. Es resultirt ein bräunlich gefärbtes, syrupartiges Residuum, welches sich schnell in einen Krystallbrei verwandelt, den man nur mit Nitrobenzol abzuwaschen und auf Gypsplatten zu trocknen braucht, um weiße, glänzende Krystalle zu bekommen — aber bereits innerhalb 12 Stunden hat die Freude ein Ende und verwandeln sich die schönen Krystalle wieder in den braungefärbten Syrup. Lermer's Bitterstoff, den er „Hopfen-

bittersäure" nennt, ist unlöslich in Wasser, löslich in verdünntem Weingeist und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die Formel des Kupfersalzes ist $CuO, C_{32} H_{25} O_9$.[9])

Auf weit einfacherem Wege hat Etti (XXXIX) versucht, den Bitterstoff krystallisirt zu erhalten. Auch dieser Forscher löst das ätherische Hopfenextract in Weingeist und beseitigt also das „krystallisirte weiße Harz" (Hopfenwachs), um den in Lösung gegangenen Bitterstoff und das braune Harz von einander zu trennen, es wird dann so lange mit Wasser verdünnt, als sich noch Harz abscheidet. Dieses wird wieder in Weingeist gelöst und mit Wasser ausgefällt. Nach viermaliger Wiederholung dieser Operation kann das Harz beinahe vollständig entbittert werden. Aus der trüben wässerigen, entharzten Flüssigkeit kann man im Vacuum über Schwefelsäure wohl ausgebildete farblose Krystalle der Bitterstoffe erhalten. Wird dagegen im Wasserbade abgedampft, so bleibt als Rückstand eine schmierige Masse, aus welcher nur wenige Krystalle erstehen. Etti's Bitterstoff ist löslich in Wasser, besonders beim gelinden Erwärmen. Dieser Forscher zieht deshalb den Schluß, daß das bittere Princip vom Harze grundverschieden ist, und nicht durch Zuhilfenahme fremder Bestandtheile (Zuckers, Gerbsäure, ätherischen Oeles) in Lösung gebracht zu werden braucht, wie man vielfach meinte. Angaben über Zusammensetzung und Eigenschaften der Krystalle sind leider seinerseits nicht veröffentlicht worden.

Ißleib (XLII) erneuerte die Untersuchungen über das Hopfenbitter und gibt eine Kritik der von Etti erhaltenen Resultate. Es gelang ihm nicht, im Vacuum Krystalle zu bekommen, und die zurückgebliebene, in Wasser lösliche syrupähnliche Masse war nicht rein bitter, sondern stark sauer, ekelhaft und erst hinterher bitter. Auch hatte die alkoholische Lösung des fünf Mal durch Wasser gefällten Harzes nach wie vor einen stark bitteren Geschmack. Ißleib wendet nun zum ersten Male die Entbitterung vermitttelst Thierkohle bei der Hopfenuntersuchung an. Der kalt bereitete wässerige Auszug des Hopfens wird mit frisch geglühter Knochenkohle in Berührung gebracht. Nach zwei Tagen war der bittere Geschmack des Auszuges verschwunden. Die Kohle wurde sodann mit kaltem Wasser gewaschen, gelinde getrocknet und mit siedendem Alkohol 90% ausgezogen, der Alkohol durch Destillation entfernt, das zurückbleibende Extract mit Wasser aufgenommen und der Bitterstoff mit Aether ausgeschüttelt. In dieser Weise wurde aus Hopfen $\frac{4}{100000}$, aus Hopfenmehl $\frac{11}{10000}$ eines außerordentlich bitteren Körpers isolirt. Es ist eine hellgelbe, extractdicke Masse, welche sich, bei 60° getrocknet, zu einem gelbweißen Pulver zerreiben läßt. In kaltem Wasser löst der syrupdicke Bitterstoff sich ziemlich leicht, in warmem Wasser schmilzt er zu einer dunklen harzähnlichen Masse zusammen und wird theilweise verharzt. Er löst sich leicht in Aether und anderen ähnlichen Lösungsmitteln. Alle Versuche, den Bitterstoff zum Krystallisiren zu bringen, blieben erfolglos. Er ist stickstofffrei und reagirt schwach sauer. Durch verdünnte Säuren wird er gespalten ohne Zuckerbildung. Dabei bildet sich aus dem Bitterstoff (Lupulin $C_{29} H_{46} O_{10}$) ein braunschwarzer, harzähnlicher Körper (Lupulinretin $C_{10} H_{16} O_4$) und eine Säure (Lupulinsäure $C_{48} H_{82} O_{19}$).[10])

Bungener (LI) extrahirt das „Lupulin" mit Ligroin, welches einen großen Antheil harziger Stoffe ungelöst läßt, dagegen die Bitterstoffe leicht löst; und gewinnt so eine Flüssigkeit, aus welcher er die krystallinische Lupulinsäure darstellt, deren Zusammensetzung der Formel $C_{25} H_{35} O_4$ entspricht und deren Kupfersalz wahrscheinlich die Formel $C_{50} H_{68} O_8 Cu$ besitzt. Die Lupulinsäure verändert sich außerordentlich rasch an der Luft und geht in eine amorphe harzige Substanz über, von welcher sie auch im Hopfen immer begleitet ist. Die Lupulinsäure schmeckt nicht bitter, weil sie

in Wasser unlöslich ist, und die bitterschmeckende Substanz des Hopfens ist das harzige Oxydationsproduct dieser Säure.

Leider habe ich diese interessante Arbeit erst vor Kurzem im Auszug zu sehen bekommen. Im Anfang meiner Untersuchung habe ich auch einige Vorproben mit Petroleumäther ausgeführt, kam aber zu dem Resultate, daß diese Flüssigkeit nur wenig Bitterstoff aus den Zapfen löst. Er dringt nicht in die Zellen ein und bringt nur das auf der Oberfläche Befindliche in Lösung. Auch ist es nicht wohl ausführbar, die Zapfen zur Extraction zu pulvern; doch wäre dies das einzige Mittel zur Erzielung guter Resultate.

Anders sieht es natürlich mit dem von Bungener gewählten Lupulin aus. Ich beabsichtigte aber von vornherein eine Hopfenanalyse, keine Hopfenmehlanalyse. Uebrigens habe ich meine Harzpräparate (bei 0^0 gepulvert) auf das Verhalten gegenüber Petroleumäther geprüft und die Resultate im experimentellen Theile aufgezeichnet.

Grieß und Harrow (XLVIII) halten es nicht für unwahrscheinlich, daß der in Wasser leicht lösliche Bitterstoff gebildet wird durch die Verbindung des Cholins mit dem unlöslichen Harz. Sie stützen diese Meinung darauf, daß eine sehr verdünnte Cholin-Lösung verhältnißmäßig sehr bedeutende Mengen von Hopfenharz zu einer intensiv bitteren Flüssigkeit aufzulösen vermag[11]).

II. Hopfenharz.

Ich lasse die Angaben über diesen Bestandtheil des Hopfens unmittelbar jenen über Hopfenbitterstoff folgen, weil beiden Körpern die gleiche Bedeutung in der Bierbrauerei zugeschrieben wird, auch sind die Begriffe Bitterstoff und Harz nicht scharf genug charakterisirt, um dem wechselnden Gebrauche jener Namen von den verschiedenen Untersuchern vorzubeugen, wie es in der Hopfenliteratur thatsächlich der Fall ist.

Ives (III) gibt einen Gehalt von 30% Harz für das Hopfenmehl an, aber äußert sich nicht über dessen Eigenschaften.

Personne gibt an, daß Lupulin etwa $^2/_3$ jenes Gewichtes an harziger Materie enthält.

Leuchs (XXVI) nennt das Harz geschmacklos, jedoch innig mit dem Bitterstoff verbunden, dieser läßt sich jedoch durch Wasser beseitigen, und wenn man sich das Harz aus zertheilten Zapfen, welche vorher vier Mal mit Wasser ausgekocht sind, bereitet, so erhält man dasselbe ohne den bittern Geschmack.

Rautert behauptet, das bittere Princip sei harziger Natur und mache 12—18% des Hopfens aus; ein nicht bitteres Harz aus dem Hopfen auszuscheiden, erachtete er bisher noch nicht gelungen (in „Bayrischer Bierbrauer“ 1859 S. 55).

Auch G. J. Mulder (XVI), welcher sich durch eine eingehende Untersuchung über Bier um die chemische Kenntniß dessen Bestandtheile verdient gemacht hat, betrachtet Hopfenharz als einen werthlosen Stoff mit Bezugnahme auf eine Analyse Vlaanderen's, seines damaligen Assistenten (XVII). Dieser reinigte das Harz dadurch, daß er es aus alkoholischer Hopfenmehltinktur vermittelst Wasser ausschied, dann wieder in Alkohol löste, wieder fällte, und diese Operation so lange wiederholte, bis das Harz von Oel, Bitterstoff und Gerbstoff befreit war. Dabei stellte sich jedoch heraus, daß das Harz einer chemischen Veränderung anheimfiel in dem Sinne, daß nach jedesmaliger erfolgter Abscheidung ein oder mehrere Aequivalente Wasser sich mit dem Harz chemisch verbanden. Die neu gebildeten Hydrat-Harze verhalten sich unter sich und im Vergleich mit dem ursprünglichen Harze verschieden gegenüber einer alkoholischen Lösung von Kupferacetat. Das ursprüngliche Harz gibt mit dem genannten Reagens nur eine geringe Trübung,

die hydratisirten verursachen darin einen reichlichen Niederschlag, welcher aus einer in Alkohol unlöslichen Harzkupferverbindung besteht. Im Allgemeinen kann man nach Vlaanderen die Zusammensetzung der Hopfenharze durch die Formel $C_{54}H_{36}O_{12} + nHO$ ausdrücken [10]*).

Etti (XXXIX) behauptet ebenfalls, das Hopfenharz geschmacklos bekommen zu haben, indem er es aus der alkoholischen Lösung wiederholt ausfällte.

Ißleib (XLII), der bei der Wiederholung dieses Versuches zu ganz anderen Resultaten kommt, erhielt nach fünfmaliger Ausfällung noch ein gleich stark bitteres Harz. Sowohl das Harz am Hopfenzapfen, wie das aus Hopfenmehl bereitete, haben dieselbe Zusammensetzung $C_{10}H_{19}O_3$, welche Formel er durch die Analyse der Pb-, Ca- und Ba-Verbindung des Harzes bestätigte.

Indem also die chemische Kenntniß des Harzes ebenso beschränkt, wie verwirrt genannt werden darf, findet man in den Angaben der technischen Lehrbücher in dieser Hinsicht größere Uebereinstimmung. Für den praktischen Bierbrauer gilt thatsächlich das Hopfenharz als ein sehr wichtiger Hopfenbestandtheil, weil es für den Sitz eines sehr großen Theiles des bitteren Geschmackes erachtet wird und auch nach den Untersuchungen Hayduck's das eigentliche Antisepticum im Hopfen darstellt. Auch hat man auf technischem Gebiete das „Hopfenharz" der Chemiker schon lange als einen Complex harzartiger Körper aufgefaßt und will: 1. ein festes und ein weiches Hopfenharz, 2. ein in Kali lösliches (sogenanntes gelbes) und ein hierin unlösliches (schwarzbraunes) Hopfenharz und 3. gegenüber Kupfersulfat sich verschieden verhaltende Harze unterscheiden (cf. XXXVI)[12]).

III. Hopfenöl.

Das ätherische Oel ist, weil aromatischen Princips, einer der Hauptbestandtheile des Hopfens. Für die Bierbrauerei hält man dasselbe für überaus wichtig, weil es dem Biere das angenehme Hopfenaroma ertheilt, weiter weil das Hopfenöl die Löslichkeit des Harzes erhöht und endlich, weil es die antiseptischen Eigenschaften der Terpene theilt und demnach als Regulator des Braugährungsprocesses auftritt. (Balling.)

Habich jedoch hat den Werth des Hopfenöles sehr gering angeschlagen, weil es als leicht zersetzbar dem Biere unter Umständen einen widerlichen Geruch verleihen kann, und weil ein größerer Gehalt des Bieres an Oel lästig fällt. (Vergl. diesen „Schule der Bierbrauerei".)

Seine chemische Kenntniß ist etwas mehr befriedigend, als die der übrigen Hopfenbestandtheile. Ives (III) behauptete, daß aus Hopfen kein ätherisches Oel abgeschieden werden könnte; jedoch gelang dies kurze Zeit nachher Payen und Chevalier (V). Sie fanden aber ein schwefelhaltiges Oel, dem sie die narcotische und fäulnißwidrige Kraft des Hopfens zuschrieben. Erst im Jahre 1853 prüfte R. Wagner (XIV) ihre Angaben und bezeichnete dieselben als völlig unrichtig. Wagner erbrachte den Beweis, daß der gefundene Schwefel des Oeles nur von solchem Hopfen herrührte, welcher damit zur Conservirung behandelt worden war. Aus der Untersuchung resultirte ferner, daß durch fractionirte Destillation das Oel sich in zwei Antheile trennen läßt. Bei 175^0 geht ein Camphen $C_{10}H_8$ über, bei 210^0 ein sauerstoffhaltiges Oel $C_{20}H_{18}O_2$. Das Oel ist wenig löslich in Wasser, hat ein S. G. von 0,98 bei 15^0 und ist zu einem Betrage von 0,8 % im Hopfen anwesend.

Personne (XV) fand in dem Oele ebenfalls zwei Antheile, von welchen der eine bei 150—160^0, der andere bei 300^0 übergeht, beide jedoch in ihrer chemischen Zusammensetzung der Formel $C_{22}H_{10}O_2$ entsprachen. Salpetersäure oxydirt das Oel zu Baldriansäure und einem harzartigen Körper. Schmelzendes Kali zerlegt es in

einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$ und Baldriansäure. Er betrachtet deshalb das Hopfenöl als eine Verbindung von Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_8$ und Valerol $C_{12}H_{10}O_2$ (im ätherischen Baldrianöl sind nach Gerhardt $C_{10}H_8$ und $C_{12}H_{10}O_2$ als Gemenge anwesend). Das Terpen des Hopfenöls gibt jedoch nicht, wie jenes aus dem Baldrianöle (Bornum) einen festen Campher (Borneol). Das Harz hält noch viel Valerol zurück, destillirt man dieses mit Kalkhydrat, so bekommt man Valeraldehyd $C_{10}H_{10}O_2$, aus dem Valerol, durch Verlust von C_2 entstanden.

Mulder (XVI) erhielt durch Destillation des Hopfenoeles mit schwacher Kalilauge ein ätherisches Oel, welches farblos und von angenehmem, aber an Hopfen nicht erinnerndem Geruche war, während das eigentliche Aroma des Hopfens von der Lauge festgehalten wurde und erst hervortrat, sobald er mit Schwefelsäure neutralisirte. Dieses Resultat brachte ihn auf die Vermuthung (der experimentelle Beweis wurde nicht erbracht), daß das Hopfenöl besteht aus a) $C_{10}H_8$ (Wagner's erstes Destillat, Personne's Terpen und Mulder's Destillationsproduct aus schwacher Lauge), vermischt mit b) $C_{22}H_{18}O_2$ (Personne's Hopfenöl), welch Letzteres getrennt werden kann in $C_{10}H_8$ und $C_{12}H_{10}O_2$ (Valerol).

Kühnemann (XXXV) betrachtet gleichfalls das Hopfenöl als ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen; schwankend je nach Alter und Qualität des Hopfens, gibt jedoch keine Analyse, ebensowenig wie Ossepow (XLVI) 1883, welcher sich damals das Recht vorbehielt, das Hopfenöl näher zu untersuchen; seiner Aufgabe hat er sich insoweit erledigt, als er vor einigen Monaten mittheilte, (XLIX) bei der Oxydation des Hopfenöls vermittelst Chromsäure entstände eine Säure der Formel $C_5H_{10}O_2$. In den neueren Handbüchern findet man (den Untersuchungen von Wagner entsprechend) das Hopfenöl als ein Gemenge von $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{16}$ nebst baldriansauren Estern bezeichnet. Ueber die Ausbeute der verschiedenen Hopfengattungen liegen Mittheilungen von Metz (XXXII) vor. Sie schwankt zwischen 0,538 % und 0,408 %; das S. G. ist von 0,856—0,841, die Farbe von blaßgelb bis bräunlichgelb.

IV. Hopfen-Gerbstoff.

Zweifelsohne ist dieser ein Hopfenbestandtheil von hoher technischer Bedeutung. In der Anwesenheit 1. eines Stoffes, welcher das Auftreten von Spaltpilzen im Biere direct vermindert (des ätherischen Oeles und nach Haybuck gleichfalls des Hopfenharzes [13]) und 2. eines anderen Stoffes, welcher in der Würze die überflüssigen Proteïne ausfällt, das Bier also indirect vor Fäulniß schützt und in natürlicher Weise klärt (des Gerbstoffs), liegt der Werth des Hopfens als Conservirungsmittel des Bieres.

Erst im Jahre 1860 wurde an die chemische Untersuchung dieses Bestandtheiles die Hand gelegt, und zwar durch Wagner (XVIII). Das Resultat war Abwesenheit von Gallussäure (auch im alten Hopfen, der nach einer damals sehr verbreiteten Meinung den Gerbstoff als Gallussäure enthielt) und Anwesenheit einer eigenen Gerbsäure (zu 3.17 bis 5.7 %), bestimmt mit Leimlösung und Alaun (Methode Müller), welche sich von Galläpfelgerbsäure unterschied, und mehr der Morin-Gerbsäure aus dem Gelbholze (Maclura tinctoria) entsprach.

Nach Etti (XXXIII) wird der Gerbstoff folgendermaßen bereitet: Man entfernt vermittelst Aether zuerst Harze und Chlorophyll aus dem Hopfen und zieht sodann die Gerbsäure mit verdünntem Weingeist aus. Dieser Auszug gibt mit weingeistiger Bleizuckerlösung Anfangs einen röthlichen, dann einen reingelben Niederschlag. Man sammelt letzteren und zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff. Die mitausgefällten

organischen Säuren (Citronensäure u. s. w.) sind im Filtrate vom Schwefelblei enthalten, während der Gerbstoff auf dem Filter zurückbleibt mit dem Schwefelblei, und mit verdünntem Weingeist ausgezogen werden kann. Aus dem Verdunstungsrückstande kann man sodann mit Essigäther die reine Gerbsäure ausziehen, während eine rothe Substanz (Phlobaphen) zurückbleibt. Etti's Gerbstoff bildet ein rehfarbenes Pulver, das sich leicht in Wasser, verdünntem Weingeist und Essigäther, schwierig in absolutem Alkohol und gar nicht in Aether löst. Er fällt Eiweiß, macht Leimlösung nur opalisirend, ohne eine Fällung zu verursachen, fällt Brechweinsteinlösung nicht, dagegen schwefelsaure Kupferlösung schmutzig grün. Er selbst wird von Chlornatriumlösung und Mineralsäuren isabellfarbig ausgefällt. Jodstärke wird entfärbt, Fehling'sche Lösung reducirt. Von Alkalien wird er dunkelroth gefärbt. Bei längerem Stehen der wässerigen Lösung entsteht ein dunkler Niederschlag, reichlicher durch Abdampfen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{25} H_{24} O_{13}$ [14]). Hieran schließt sich nun gleich das Hopfenphlobaphen, welches Etti aus dem ersten (rothgefärbten) Bleiniederschlage erhielt, und welches sich rasch durch Oxydation aus der Gerbsäure bildet. Es ist ein dunkelrother, amorpher, glänzender Körper, der sich, je nachdem er wasserfrei oder wasserhaltig ist, verschieden gegen Lösungsmittel verhält. Wasserhaltig löst er sich in Spiritus und in Alkalien, wird von verdünnten Säuren in Glucose und einen neuen Körper gespalten. Wasserfrei verhält er sich gerade umgekehrt, ist also unlöslich und nicht spaltbar. An der Luft geht die erstere Modification in die letztgenannte über. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{50} H_{46} O_{25}$.

Später erinnerte Etti daran, daß der Hopfengerbstoff (XXXIX) keine wahre Gerbsäure sei, weil er eine Leimlösung nicht ausfällt. Das Phlobaphen, in welches der Gerbstoff nach und nach an der Luft übergeht und bei 120—130 ^{0} getrocknet völlig verändert, fällt Leimlösung vollständig aus. Etti ertheilt deshalb den Rath, bei der quantitativen Bestimmung des Hopfengerbstoffes, das Phlobaphen als Ausgangspunkt zu wählen, wenn man dem Titer gegenüber Leimlösung und thierische Haut festzustellen hat, und den Gesammtgehalt an Gerbstoff als Phlobaphen zu ermitteln.

Schließlich sei erwähnt, daß das Phlobaphen auch in den Hopfenzapfen fertig gebildet vorkommt, wohl am meisten in dem Rothhopfen, und daß die Namen Hopfenphlobaphen und Hopfenroth wohl mit gutem Rechte identificirt werden können.

Gilbert Bissel (XXXVIII) konnte nur einen Gerbstoffgehalt von 0.6 % durch Titriren mit alaunhaltiger Gelatinelösung auffinden. Die Lösung desselben gab mit Brechweinstein und mit Leim allmälig einen fast weißen Niederschlag. Mineralsäuren fällten ebenfalls. Ferrosulfat, Stannochlorid und Cuprisulfat bewirken keine Fällung.

Cech (III. Vers. russischer Naturf. und Aerzte in St. Petersburg, 1879, und Zeitschrift für anal. Chem., Bd. 20, S. 180, 1881) fand in verschiedenen wilden Hopfensorten Südeuropa's (Croatien, Serbien und Bosnien) $5^1/_2$ bis 8 % Gerbstoff (und einen Hopfendrüsengehalt von 4.5 %).

Ott (XLIV) kommt deshalb (wir können noch hinzufügen, daß Wimmer 0.6 bis 1.6 %, Daubrawa-Wagner 3.2 bis 7.8 % fand) zu dem Resultate, daß die Methoden zur Gerbstoffbestimmung im Hopfen theils nicht anwendbar sind, theils ganz unbefriedigende Resultate geben. Eine gute Methode existirt bis jetzt nicht.

Zetterlund (Deutsche Chemikerztg., Jahrg. I, S. 367) findet von 3.41 bis 4.43 % Gerbstoff, durch Fällung des Gerbstoffs in einem wässerigen Hopfenauszug durch ammoniakalische Zinkacetatlösung, Lösung des abgewaschenen Niederschlages in verdünnter Schwefelsäure und Titriren mit Kaliumpermanganat.

Robitschek (Amerik. Bierbrauer, Jahrg. 20, S. 35) wendet die Methode Fleck-Sackur-Wolf an und findet im amerikanischen Hopfen bedeutende Mengen Gallussäure (?):

	Tannin	Gallussäure	Gesammtgerbstoff
	%	%	%
1. Oregon	0.52	3.77	4.29
2. New-York-State . . .	0.26	2.92	3.18
3. Californien	0.90	2.65	3.55

V. Hopfenalkaloid.

Schon in den ersten Stadien unserer chemischen Kenntniß des Hopfens findet man die Existenz einer oder mehrerer Alkaloide erwähnt. Ueber derartige Bestandtheile ist indessen so wenig bekannt geworden, daß der in letzterer Zeit aufgetretene riesige Hopeinschwindel nur zu gut möglich wurde. Wenn man über Hopfenbasen Bände zusammenschriebe, so wäre doch unser faktisches Wissen über diesen Gegenstand fast null geblieben. In Folge der dem Hopfen (wohl meist auf Tradition beruhenden) zugeschriebenen toxischen Bestandtheile und des vom „Hopeïn" aufgewirbelten Staubes sind wir jetzt dahin gelangt, daß jeder Laie von den giftigen Eigenschaften im Hopfen zu erzählen weiß, obgleich noch kein Mensch sich klar gemacht hat, worin dieselben eigentlich bestehen.

Personne (XV) erwähnte zuerst eine „matière amère azotée", jedoch in zu geringer Quantität anwesend, um sie näher untersuchen zu können. Lermer (XXII) fand einen krystallinischen Stoff, der bei Erhitzung entfernt honigartig riechende Dämpfe entwickelte. Seine Quantität war jedoch zu gering, um seine Alkaloidnatur, worauf der Stickstoffgehalt „unzweifelbar" hindeutete, näher festzustellen.

Grießmayer (XXXII*) verdanken wir eine Untersuchung, absichtlich auf Alkaloide vorgenommen. Er destillirte Hopfendecoct mit Kali und fand im Destillate außer Ammon und Trimethylamin ein flüchtiges Alkaloid in unbedeutender Menge. Dieses, von Grießmayer „Lupulin" genannt, (Wittstein [Handw. der Pharm. des Pflanzenreiches, 1882, S. 323] hat diesen Namen, zur Vermeidung von Verwechselungen, in „Humulin" umgewandelt), war eine braungelbe Flüssigkeit von coniinähnlichem Geruch; es schieden sich in der Flüssigkeit kleine Krystallblättchen aus. „Lupulin" gibt die allgemeinen Alkaloidreactionen und eine vorübergehend dunkelgrüne Färbung mit rauchender Salpetersäure. Grießmayer hat sein Alkaloid auch in verschiedenen Münchener Bieren nachgewiesen (Zeitschr. für anal. Chemie, 1880, S. 105). Bei gerichtlicher Analyse des Bieres auf Coniin und Nicotin ist also besondere Vorsicht geboten. Später hat auch Etti (XXXIX) beiläufig die Anwesenheit einer penetrant riechenden, flüchtigen Base angegeben.

Es ist hier wohl der Ort, die verschiedenen „Alkaloide" zu besprechen, welche man nacheinander im Biere aufgefunden hat. Man würde jedoch in einen großen Irrthum verfallen, wenn man die Namen Hopfenalkaloid und Bieralkaloid als gleichwerthig bezeichnete. Denn ebenso wie durch die verschiedenartigsten chemischen Processe Körper gebildet werden können, welche durch ihre Reactionen in naher Beziehung zu den wahren Alkaloiden stehen, so ist es auch nicht undenkbar, daß durch einen so verwickelten Proceß, wie er bei der Brauerei stattfindet, alkaloidähnliche Körper gebildet werden können. In Folge der Anwesenheit von Eiweißkörpern in der Gerste liegt die Bildung flüchtiger Basen sehr nahe, außerdem wird die Existenz von präformirten Alkaloiden in den Früchten der Gramineen behauptet.

Winckler (XXI) fand z. B., daß durch Destillation des Bieres mit Kalk eine flüchtige Base überging. Außer der Möglichkeit, daß diese Grießmayer's Lupulin war, besteht noch diese: daß die Eiweißstoffe, welche zu einem durchschnittlichen Betrage von

$^{7}/_{1000}$ im Biere vorkommen, durch die Einwirkung von Alkali ein Amin abgespalten haben, welches von Winckler als Alkaloid bezeichnet ist.

In 1876 wurde in einem Biere ein flüssiges Alkaloid angetroffen, welches mit Pikrinsäure, Gerbsäure und Jodjodkalium Niederschläge gab. Hager (Pharm. Centralh. 1876, S. 112) nahm an, daß zu diesem Biere die blühenden Zweige von Sarothamnus scoparius als Hopfensurrogat gedient haben mögen und das flüssige Alkaloid Sparteïn gewesen sein könne. Auch hier möchte ich aber vielmehr dieselbe Alternative wie bei dem Winckler'schen Fall stellen.

Vom toxicologischen Standpunkte aus ist ein anderes Bieralkaloid wichtig. (Otto, Anl. z. Ausm. der Gifte, 1884, p. 71, 123, 253; Dragendorff, Manuel de Toxicologie, 1886.) Dannenberg fand nämlich im normalen Biere ein festes Alkaloid, welches dem Colchicin sehr ähnlich war; es gab außer den allgemeinen Alkaloidreactionen auch die specielle Colchicin-Salpetersäurereaction. Bald darauf wurde dieses von vielen namhaften Untersuchern bestätigt. van Gelder fand, daß dieser colchicinartige Körper dem Hopfen zukommt, zwar nicht die allgemeinen Reactionen eines Alkaloides gibt, wohl aber die Salpetersäurereaction. van Gelder's Mittheilung hat jedoch nicht die nöthige Beachtung gefunden. Ich komme im experimentellen Theile hierauf näher zurück.

Seit einiger Zeit jedoch ist die Hopfen-Alkaloidfrage zu einer wahren „question brûlante" geworden, und bringt fast jede Lieferung der erscheinenden Fachliteratur neue „Beiträge zur Kenntniß" dieses Körpers. Es hat dies seine sehr specielle Ursache, und man wird es uns wohl zu Gute halten, wenn wir von dieser Sache, welche fast einzig dasteht in der Chemie, ein kurzes Gesammtbild entwerfen. (Die Literatur in Anm. [15].)

Nachdem schon im Jahre 1885 einige vorläufige Mittheilungen [Hopeïn-Literatur Nr. 1] über das Vorkommen eines narkotischen Alkaloides im Hopfen gemacht worden waren, und dadurch die Welt sich auf etwas Großartiges gefaßt machte (es war die Rede von der Verarbeitung tausender Kilogramm virginischen Hopfens nach einem complicirten Verfahren und natürlich mit riesigem Kostenaufwande) erschien im Januar 1886 die definitive Mittheilung der Williamson'schen Untersuchung [2, 3]. Ihr Inhalt war folgender: Die Thatsache, daß stark gehopftes und condensirtes Bier eine deutlich schlafmachende Wirkung zeigt, bewies die Existenz eines narkotischen Alkaloides im Hopfen und veranlaßte Williamson's Untersuchung. Zu seinen Versuchen stellte ihm die „Concentrated Produce Company" einen ihrer fast 10000 Liter fassenden Vacuumapparate zur Verfügung. Stark gehopfte Bierwürze wurde zur Syrupconsistenz eingedampft und daraus mit Alkohol ein Extract erhalten, von dem nur wenige Gramm genügten, um Hunde und Kaninchen zu tödten, welche toxische Eigenschaft am meisten wildem amerikanischen, am wenigsten dem deutschen Hopfen zukam. Die Reindarstellung des toxischen Principes gelang jedoch auf diese Weise nicht, und auch nicht durch directe Extraction des Hopfens oder des Hopfenmehles mit Alkohol. Wohl wurde es auf originelle Weise dadurch erhalten, daß man den Hopfen mit schwach angesäuerter 12 à 16 % Zuckerlösung auszog. Die Zuckerlösung wurde später zur Trockne verdampft, mit Alkohol ausgezogen, das Extract successive mit ammonhaltigem Wasser, Aether, Chloroform und Benzol gereinigt und aus dem Rückstande genannten Extractes das Alkaloid durch wiederholtes Umkrystallisiren rein erhalten. Man sieht, daß eine derartige Untersuchung schwer zu controlliren war, „denn auf Mischung kommt es an".

In Betreff der Eigenschaften des „Hopeïts" oder „Hopeïns" (die Namen waren keinesfalls glücklich gewählt, denn es existirt ein Pflanzengeschlecht „Hopea" [fam.

Dipterocaepaceae], das „Hopëit" der Mineralogen [Brewsler] ist bekanntlich ein wasserhaltiges, phosphorsaures Zinkoxyd) theilte Williamson mit, daß dieselben denen des Morphins ähneln. Die Formel war $C_{18} H_{20} NO_4 + H_2O$. Er stellte verschiedene Salze dar und gibt deren genaue Zusammensetzung. Später [4] kam Williamson auf die Morphinähnlichkeit nochmals zurück und lieferte Anhaltspunkte zur Unterscheidung. Es waren dies das verschiedene Verhalten gegenüber Gerbsäure, Pikrinsäure, Quecksilberchlorid u. s. w. und physiologisch die abweichende secundäre Wirkung auf das gastrische System.

Seine ganze Abhandlung war durchaus wissenschaftlich gehalten, und erschien auch hie und da noch Vieles problematisch und unwahrscheinlich, so verbürgte doch der Name Williamson, welcher in chemischen Kreisen einen guten Klang hatte, für dessen Wahrheit. Ueber Williamson's Arbeit wurde in allen Fachzeitungen referirt, ja sogar die Tagespresse fand Interesse an dem Gegenstande. Auch von medicinischer Seite wurde demselben vielfache Beachtung geschenkt, und sonderbar genug, trotz der schwierigen Bereitung und des geringen Gehaltes (Williamson erhielt einige Hundert Gramm aus einer „immensen" Quantität Hopfen, und dies muß wohl auch so gewesen sein, da er kaum $^1/_{70}\,\%$ erhielt) erfolgte das Angebot in beliebigen Quantitäten. Inzwischen war durch eine Reihe specieller Untersuchungen von Robert [5], Smith [6, 7], Myers u. A. festgestellt, daß das Hopeïn gleich vorzüglich als Narcoticum und Antisepticum wirkte. Auch in Union Médicale, Nr. 149, p. 711. („Les propriétés physiol. et méd. de l'hopeine".) Die Hopeïn-„Industrie", von der „Concentrated Produce Co" getrieben, war also im schönsten Emporblühen begriffen, da kam auf einmal wie ein Blitz vom heiteren Himmel die Bekanntmachung der Franzosen Petit, Bardet [8] und Dujardin-Beaumetz [9], daß Hopein nichts Anderes sei, als — Morphin! Ein gewisser Dr. Weißenfeld nahm augenblicklich die Vertheidigung des Hopeïns auf sich. Auch er gab zu, daß Hopeïn dem Morphin sehr ähnlich sei, allein die Krystallationsform war doch eine ganz andere, und auch die Wirkung war eine bedeutend wohlthuendere. Uebrigens waren nur drei der acht von Weißenfeld untersuchten Sorten amerikanischen Hopfens alkaloidhaltig.

Nun kamen jedoch von allen Seiten Einwände. Müller [10, 11] fand auch nicht eine von Morphin abweichende Eigenschaft im Handelshopein und bezeichnete die ganze Geschichte als einen „abscheulichen Schwindel". Daraufhin erfolgte rasch eine Widerlegung Seitens der „C. P. Co." [12], in welcher der Unterschied zwischen Morphin und Hopeïn energisch betont wurde. Nun ließ sich Ladenburg [13] hören und nahm jeden Zweifel weg, daß Handelshopeïn und Morphin identisch seien. Hierauf lautete Williamson's Antwort [14], daß die „C. P. Co." niemals nach seinem Verfahren zur Darstellung des krystallisirten Hopeïns gearbeitet hatte und nur ein präcipitirtes Alkaloid abgab. Auch trachtete W., es als wahrscheinlich hinzustellen, daß neben dem eigentlichen Hopeïn noch Morphin oder „Iso-Morphin" im Hopfen enthalten sein könnte. W. selbst machte Ladenburg den Vorschlag, daß dieser das echte, von ihm selbst dargestellte krystallinische Hopeïn untersuchen möchte. Letzterer ging darauf ein und kam zu dem überraschenden Resultate [15], daß wirklich noch ein ganz verschiedenes Alkaloid in diesem Hopeïn vorhanden war, dessen Studium er Williamson überließ. Aber es war doch zur Genüge festgestellt, daß das Hopeïn des Handels blos Morphin sei, bisweilen mit Gaultheria- oder Palmarosa-Oel parfümirt. Petit [16] und Merck [17] führten Hopeïn der „C. P. Co." in Apomorphin über, später Warnecke [18] in Diony-Morphin. Bournaud [19] erkannte gleichfalls Hopeïn als Morphin, und von Nissen [20] wurde berichtet, daß die Wirkung des Hopeïns mit derjenigen des Morphins identisch sei. Die „C. P. Co." war durch das Eine und Andere doch

schließlich in die Klemme gerathen und hielt es für rathsam, den Rückzug [21] anzutreten, indem sie förmlich erklärte, in Zukunft die „Gesammtalkaloide des Hopfens" ohne Garantie für ihre Zusammensetzung abzuliefern. Damit war jedoch die Hopeïnfrage nichts weniger als aus der Welt geschafft, da Williamson seiner Zeit erklärt hatte, ganz selbständig zu arbeiten. Er trat denn auch mit einer neuen Abhandlung [22] über das vom Isomorphin gereinigte Hopeïn hervor, in welcher er die völlige Selbstständigkeit dieses Alkaloides vertheidigte. Nun aber hatte der Hopeïn-Rausch des gelehrten Publikums gewissermaßen sein Ende gefunden, man fing an, den Glauben an Williamson zu verlieren [15*]. Bis jetzt mochten wohl Viele gemeint haben, daß Williamson Recht hatte, jedoch die „C. P. Co." seine Resultate arg mißbrauchte. Williamson hatte doch schon längst die Morphinähnlichkeit vorausgesagt, Ladenburg fand doch neben dem Morphin ein zweites Alkaloid, und auch von Hager [23, 24] war eine Mittheilung erschienen (durch die Bilder der verschiedenen Mikro-Krystallisationen des Hopeïns und Morphins erläutert), daß Hopeïn und Morphin nur äußerliche Aehnlichkeit hatten, jedoch ganz verschieden waren, was natürlich die Hopeïn-Verwirrung wieder erneute. Als man der Sache jedoch näher auf den Grund kam, zeigte sich, daß der bekannte Chemiker Williamson nichts mit der Hopeïnsache zu schaffen hatte, vielmehr mit dem Namen dieses verdienstvollen Forschers ein grober Unfug getrieben worden war, und die Vermuthung lag nun nahe, daß Williamson, Weißenfeld, Smith u. A. und die „C. P. Co." wohl nur die Gewänder waren, in welche sich ein geriebener Schwindler nach Zeit und Weile gesteckt hatte. Natürlich war jetzt alles Augenmerk auf die Entlarvung des zweiten Hopfenalkaloides gerichtet. Nachdem jedoch Paschkis [25] fand, daß es zu den Mydriatica gehörte, und Warnecke [26, 27] im Handelshopeïn neben Morphin (mit Narcotin verunreinigt) überzeugend Atropin, Paul [28], Winck und Leuken (29) Cocain gefunden hatten, war die Rolle des Hopeïns ausgespielt. Freilich spukte der Geist des Hopeïns in der Literatur noch lange fort.

Jetzt sucht die „Hopeïn Co." die Geschichte wieder neu auf das Tapet zu bringen durch Ausschreiben einer Preisfrage. Für die beste Arbeit über die physiologische Wirkung des narcotischen Alkaloides im Hopfen wird 8000 *M.* zuerkannt! Das für Versuche erforderliche Alkaloid wird von der „C. P. Co." gratis zur Verfügung gestellt. (Pharm. Zeitung, 12. März 1887.)

Außer dem didaktischen Werthe hat die Geschichte nur insoweit einen Vortheil gebracht, als die überaus schwierige Frage nach dem Vorhandensein eines narcotischen Principes im Hopfen von Neuem angeregt wurde und hoffentlich jetzt bis zur endgiltigen Entscheidung an der Tagesordnung bleiben wird. Bis jetzt ist sie noch nicht gefällt. Gehe verarbeitete sowohl cultivirten als wilden deutschen Hopfen auf Alkaloid, im Anfang ohne Erfolg (Pharm. Zeitung 1886 Nr. 12); später machte Gehe aber die vorläufige Mittheilung, daß wirklich Alkaloid im Hopfen vorkommt (Handelsberichte April 1886). Paul konnte dies aber in von Gehe bezogenem Hopfen nicht auffinden, dem Gerard in der „Pharm. Soc." beistimmte (Pharm. and Tränsact., 17. April 1886). Gehe's Arbeit berühre ich im experimentellen Theile wieder.

VI. Hopfenwachs.

Es war bereits Ives (III) bekannt, daß der Hopfen Wachs enthält, und muß man überhaupt diesem Forscher die Ehre zuerkennen, daß er, trotz der in damaliger Zeit sehr mangelhaften Kenntniß der Pflanzenanalyse, ein so ziemlich richtiges Bild der Hopfenzusammensetzung entworfen hat, wenn auch seine Angaben in Betreff der Quantitäten nur sehr bescheidenen Ansprüchen genügen können. Ives erhielt 10 % (!!)

Wachs aus Hopfenmehl[16]) dadurch, daß er den Hopfen vorher mit kochendem Wasser und kaltem Alkohol auszog und hinterher das Wachs mit kochendem Aether aufnahm.

Lermer (XXII) erhielt als Nebenproduct seiner Untersuchung auch Wachs und nennt es „Myricin", ohne diese Behauptung in irgend einer Weise zu bekräftigen. Etti (XXXIII) theilte 1876 vorläufig mit, daß dieser Stoff kein Myristin (ist wohl ein Druckfehler, er hat sicher Myricin gemeint) ist, sondern der Formel $C_{14}H_{28}O$ entspricht, ohne die Formel durch gefundene Werthe zu bestätigen[17]).

Uebrige Hopfenbestandtheile.

Organische Säuren.

Baldriansäure. Personne (XV) fand, daß man diese Säure aus dem wässerigen Destillate des „Lupulins" bereiten kann, wenn man mit Soda sättigt, zur Trockne verdunstet, die seifenartige Masse in Wasser löst und mit Schwefelsäure versetzt. Die sich absetzende bräunliche, obere Flüssigkeit riecht stark nach Buttersäure und Baldriansäure, fängt bei 150° an zu sieden, das Thermometer steigt dann auf 175°. Durch Rectification erhält man so eine bei letztgenannter Temperatur siedende Säure, welche sich als Baldriansäure in allen ihren Eigenschaften kund gab.

Winkler (XXI) und Méhu (XXV) haben dies bestätigt, letzterer fand 1% Baldriansäure im Hopfen. Mulder (XVI) konnte aber im frischen Hopfenmehle keine Baldriansäure auffinden, wohl eine Spur

Essigsäure. In der Neuzeit hat Ossipow (XLIX) über diese Körper Folgendes mitgetheilt: Durch Destillation des käuflichen Lupulins mit Wasser und Fractioniren des erhaltenen Destillates bekam er verschiedene flüchtige Säuren. Die Fractionen 162—164° und 171—173° besitzen also den Siedepunkt der Butter- und Baldriansäure. Er theilt die Analysen dessen, Ba- und Ag-Salze, mit und hofft durch Aetherification die nähere Constitution dieser Säuren bloszulegen.

Apfelsäure in freiem und an Calcium gebundenem Zustande fanden Payen und Chevalier (V),

Citronensäure, größtentheils als Kalisalz, Etti (XXXIII, XXXIX).

Cholin[19]). Die Anwesenheit dieses Körpers im Hopfen ist neuerdings von Grieß und Harrow dargethan. Wenn man einen stark concentrirten, mit etwas Salzsäure versetzten, wässerigen Hopfenauszug mit einer genügenden Menge einer Lösung von Jod in Jodwasserstoff vermischt, erhält man einen schwarzbraunen, zähen Niederschlag, der mitunter zu schönen glänzenden Nädelchen erstarrt und als ein Perjodid des Cholins zu betrachten ist. Wird dieses Perjodid mit Wasser zum Kochen erhitzt, so bildet sich das in Wasser sehr leicht lösliche jodwasserstoffsaure Cholin, aus welchem durch Behandlung mit Silberoxyd die freie Base genommen wird, welche zur Reinigung in sein Golddoppelsalz übergeführt wird. Die Identität des Hopfencholins mit der aus anderen Quellen stammenden Base wurde durch Elementar-Analyse des Golddoppelsalzes bestätigt.

Das Mengenverhältniß konnte nicht mit Gewißheit bestimmt werden, nach einer ungefähren Schätzung ließen sich nach obenbeschriebener Methode etwa $^1/_{50}$ % der Base aus dem Hopfen gewinnen. In ähnlicher Weise wie aus dem Hopfen läßt sich das Cholin aus dem Biere abscheiden.

Asparagin[20]). Bungener fand diesen Körper in großer Menge im Hopfen, derart, daß man annehmen kann, ca. 30 % des löslichen Stickstoffes gehörten dem Asparagin an. L. Fries gewann aus 1 Kilo elsässischen Hopfen ca. 8 Gramm davon.

Trimethylamin[21]). Wie ich schon bemerkte, fand Grießmayer diesen Stoff gelegentlich seiner Hopfenalkaloid-Untersuchung im gebundenen Zustande vor, wie derselbe schon wiederholt in verschiedenen Pflanzen in geringer Quantität aufgefunden worden ist. Für den Hopfen, als technisches und medicinisches Gewächs betrachtet, kann es wohl als bedeutungslos angesehen werden, umsomehr, als Grießmayer es in verschiedenen feinen Hopfensorten (Saazer) nicht auffinden konnte.

Phloroglucin[22]). Nach Weselsky enthält der Hopfen Phloroglucin, welcher sich im Absud nachweisen läßt durch die elegante und feine Probe auf diesen Stoff, welche wir diesem Autor verdanken: die Behandlung mit salpetersaurem Toluidin und mit salpetrigsaurem Kali, wobei ein zinnoberrother Niederschlag gebildet wird.

Quercitrin[23]). Nach Wagner enthält der Hopfen einen gelbgefärbten und gelbfärbenden Körper, der sich gegenüber Reagentien wie Quercitrin verhält und in Quercetin und Zucker gespaltet werden kann. Quercitrin spaltet sich ($C_{36}H_{38}O_{20} + 3H_2O$) in Quercetin $C_{24}H_{16}O_{11}$ und Isodulcit $C_6H_{14}O_6$ (2 Mol.). Lermer verneint die Anwesenheit des Quercitrins.

Obwohl spätere Untersucher auf diesen Punkt nicht zurückgekommen sind, ist Wagner's Meinung als Factum in die Handbücher übergegangen. (So z. B. Schmidt, Pharm. Chemie, Bd. II, S. 1128.)

Cyan[24]). Im Handbuche der Bierbrauerei von L. v. Wagner findet man die sonderbare Angabe, daß Hopfen Cyan enthält. Dieses soll die Ursache sein des lauchartigen Geruches, welcher bei befruchtetem Hopfen, an Samen reich, bemerkt wird. Dem Samen nämlich wird das Enthaltensein eines scharfen, ätherischen Oeles beigelegt, und dieses soll sich dem Biere mittheilen[24*]).

Glykose. Grießmayer (Polytechn. Centralbl., f. XXVI, p. 548.) fand im Hopfen einen Gehalt an Glykose von 3.7 %. In Saazer Hopfen habe ich jedoch nur 1.4 % direct reducirbaren Zucker aufgefunden.

Arabinsäure. Etti (XXXIX) konnte aus der pektinartigen Substanz aus dem Hopfen, nach Scheibler's Vorschrift (Ber. d. D. ch. G. 1868, S. 58 und 108) den Pektinzucker in sehr schön ausgebildeten Krystallen darstellen.

Gluten. Raspail (VIII) führt unter den Lupulinbestandtheilen Gluten auf, die Lupulinhüllen, mit Millon'schem Reagens behandelt zeigen Rothfärbung gewisser Partien (XXXVI).

Osmazom. Was Payen und Chevalier sich unter diesem Namen als Hopfenbestandtheil gedacht haben, weiß ich nicht, aber man findet noch in den neueren Handbüchern diesen Körper erwähnt.

Bei Thénard fand ich, daß Osmazom der in Wasser lösliche Theil des Fleischextractes sei — was es daher mit Hopfen zu schaffen hat, verstehe ich nicht.

VIII. Hopfenasche.

(Ueber die Bedeutung der Hopfenaschenanalysen für den Hopfenbau und Düngung des Bodens, S. XV, p. 49; Haberlandt-Hirzel, in „Fach- und Handelszeitung für das deutsche Brauwesen", 1876, Nr. 6.)

Analyse Watts, 1847 (X): Kali 19.41, Natron 0.70, Kalk 14.15, Magnesia 5.34, Thonerde 1.18, Eisenoxyd 5.34, Schwefelsäure 8.28, Chlor 2.26, Kieselerde 17.88, Kohlensäure 11.01, Phosphorsäure 16.64, Kohle 2.95 %, Aschenprocente 6.5, wovon in Wasser löslich 35.77 %, in Wasser nicht löslich 64.23 %. Wasserverlust bei 100° 11.5 %.

Analyse Way und Ogston, 1849 (XII): Kali 11.98, Kalk 17.93, Magnesia 5.94, Eisenoxyd 1.86, Schwefelsäure 7.01, Kieselsäure 22.97, Kohlensäure 5.44, Phosphorsäure 21.38, Chlorkali 5.45 %, Aschenprocente frischen Hopfens 7.27, trocknen Hopfens 8.07. Wasser 9.91 %, Schwefel 3.9 %.

NB. Material der Analyse: Bentley-Hopfen.

Analyse Way und Ogston 1850 (XII):

	Blüthen	Blätter	Ranken
Kali	31.70	13.13	17.60
Kalk	9.59	30.78	23.71
Magnesia . . .	4.80	4.84	3.77
Eisenoxyd . . .	0.68	0.19	0.80
Schwefelsäure . .	5.10	1.89	2.33
Kieselerde . . .	19.16	22.35	9.99
Kohlensäure . . .	1.92	12.04	11.92
Phosphorsäure . .	17.33	9.33	11.69
Chlorkali . . .	8.96	2.29	15.55
Chlornatrium . .	0.70	3.12	2.63
Asche der trocknen Substanz	9.00	21.94	7.28
" " frischen "	7.85	19.35	6.52
Wasser . . .	13.00	11.80	10.40
Schwefel . . .	8.13	6.49	2.71

NB. Hopfen, Varietät „Golding Hops“ auf fruchtbarem Lehmboden.

Analyse Nesbit, 1846 (VIII*): (Ref. in Liebig, Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physik, 1846, S. 348.)

	Blüthen	Blätter	Stengel
Kieselsäure . . .	21.50	12.14	6.07
Chlornatrium . . .	7.24	9.49	6.47
Chlorkalium . . .	1.67	—	9.64
Natron	—	0.39	—
Kali	25.16	14.95	25.85
Kalk	15.98	49.67	38.73
Magnesia . . .	5.77	2.39	4.10
Schwefelsäure . .	4.41	5.04	3.99
Phosphorsäure . .	9.80	2.42	6.80
Phosphorsaures Eisenoxyd	7.95	3.51	0.40
Aschenprocente (100° getr.)	9.87	13.60	3.79

Analyse Lermer, 1865 (XXVI): Kali 17.073, Natron 3.975, Chlornatrium 3.855, Kalk 12.042, Magnesia 5.615, Thonerde 0.763, Eisenoxyd 2.078, Schwefelsäure 4.605, Phosphorsäure 15.100, Kieselsäure 23.131, Kohlensäure 11.237, Aschenprocente 7.135, Wasser (100°) 16.07.

Analyse von Hawkhurst-Hopfen (Kent), Varietät „the Grape“ (in Phil. Mag. 1848; Pharm. Centrbl. 1848, Nr. 20; Wittstein's Vierteljahrsschrift für pr. Pharm., Bd. 105, S. 200): Kali 19.41, Kalk 14.15, Magnesia 5.34, Eisenoxyd 2.71, Phosphorsäure 14.64, Schwefelsäure 8.28, Kieselsäure 17.88, Kohlensäure 11.01, Natron 0.7, Thonerde 1.18, Chlor 2.26, Aschenprocente 6.5, Wasser (100°) 11.5.

Analyse Wheeler 1865 (XXIII):

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Kali	32.83 [42.65]	28.60 [37.58]	29.72 [37.34]	28.99 [35.91]	31.60 [37.70]	37.79 [44.33]	30.59 [38.58]	36.17 [39.42]	27.43 [38.89]	[25.14]	[19.27]	[32.37]
Natron	1.27 [1.64]	4.58 [6.02]	—	—	—	—	— —	—	—			
Kalk	11.21 [14.50]	11.52 [15.14]	13.00 [16.32]	14.09 [17.64]	11.16 [13.19]	11.36 [13.33]	14.23 [17.96]	11.32 [16.09]	12.35 [17.51]	[15.97]	[24.58]	[9.77]
Magnesia . . .	2.03 [2.63]	2.56 [3.36]	10.64 [13.56]	4.84 [5.99]	5.67 [6.77]	1.27 [1.49]	5.11 [5.44]	3.27 [5.88]	2.52 [3.57]	[5.77]	[6.38]	[4.87]
Eisenoxyd . . .	0.64 [0.82]	2.04 [2.63]	0.31 [0.38]	8.78 [0.97]	1.65 [1.97]	6.48 [0.56]	1.04 [1.31]	0.91 [1.79]	1.75 [2.49]	[3.18]	[3.03]	[0.67]
Manganoxydulozyd	Spur	Spur —	Spur	fehlt	Spur	Spur —	Spur	Spur	Spur	—	[1.55]	—
Thonerde . . .	„	„ —	„	Spur	„	„ —	„	„	„	—	—	—
Phosphorsäure .	14.47 [18.74]	8.66 [11.38]	11.05 [13.88]	13.62 [16.86]	12.76 [15.33]	12.67 [14.86]	13.77 [17.37]	14.75 [16.92]	6.49 [9.20]	[14.05]	[9.48]	[17.65]
Schwefelsäure . .	Spur	Spur —	Spur	Spur	Spur	1.98 [2.32]	Spur —	Spur	2.03 [2.88]	[5.40]	[4.33]	[5.30]
Chlorkalium . .	—	„ —	3.35 [4.20]	4.93 [6.10]	4.67 [8.57]	8.48 [9.94]	1.66 [2.09]	4.22 [5.00]	3.25 [4.47]	[1.66]	[2.29]	[9.11]
Chlornatrium . .	2.96 [3.84]	3.96 [5.20]	0.17 [0.21]	1.53 [1.90]	5.95 [7.09]	1.21 [1.41]	3.43 [4.33]	1.22 [1.42]	2.77 [3.93]	[7.23]	[3.29]	[0.73]
Kieselsäure . . .	11.44 [15.20]	14.18 [18.64]	11.42 [14.31]	11.96 [14.81]	10.37 [12.38]	10.02 [11.76]	9.44 [11.92]	12.29 [13.45]	12.04 [17.07]	[21.60]	[25.83]	[19.53]
Kohlensäure . .	11.74	4.63	6.66	6.81	6.47	12.50	13.03	6.91	11.33			
Kohle und Sand .	9.15	17.29	12.80	11.93	8.93	1.91	8.25	7.70	18.61			
Totalaschengehalt .	9.93	9.23	9.89	7.64	7.56	9.14	6.93	7.45	8.42			
Totalstickstoffgehalt	1.85						1.73					

NB. Es sind in dieser Tabelle acht (1—8) bayerische, eine (9) böhmische und drei (10—12) englische Sorten verschiedener Güte verzeichnet: 1. von Spalt, 2. Weingarten (Spalter Land), 3. der Hollebau, 4. Roth, 5. Aischgrund, 6. Lauf, 7. Hersbruck, 8. Sulzbach (also nach ihrer Güte geordnet), 9. Saaz (Böhmen), 10. Farnham Whitebine, 11. Kent Yellow Grape und 12. Bentley (Hampshire).

Die ersteren Zahlen jeder Analyse geben die unmittelbaren Resultate, die eingeklammerten Zahlen sind nach Abzug von Kohle, Sand und Kohlensäure auf 100 Theile berechnet.

Das Original der Analyse dreier englischer Sorten (10, 11, 12) findet sich in „U. Stat. Patent office Rep. 1858".

Für die Bodenanalysen von Spalt (1) und Hersbruck (7) s. Wheeler l. c. pag. 388 (XXIII).

Die Extremen der Hopfenaschenanalysen führten zu folgenden Daten (aus XXXVI):

Kali	31.70—12.0	Magnesia	5.9— 4.7
Kalk	21.60— 9.6	Phosphorsäure	21.4—14.5
Schwefelsäure	8.3 — 7.0*)	Kieselsäure	23.0—10.0
Eisenoxyd	2.7 — 0.7	Chlornatrium	4.0— 1.5
Chlorkalium	9.0 — 3.8		

Aschenprocente 9—5.9.

Hopfen-Analysen[24]).

Ives 1821 (III):

Gerbstoff 5, Extractivstoff 10, Bitterstoff 11, Wachs 12, Harz 36, Faserstoff (Lignin) 46 in 120 Hopfendrüsen.

Payen, Pelletan und Chevalier 1822 (VI):

Aetherisches Oel 2, Bitterstoff 10.3, Harz 55, Pflanzenfaser 32 in 100 Hopfendrüsen.

Wimmer (Ref. in XXXVI):

Aetherisches Oel . . .	0.12	(in den Doldenblättern —,	in „Lupulin" 0.12)
Harz	4.91	(„ „ „ 2.00,	„ „ 2.91)
Bitterstoff	7.69	(„ „ „ 4.68,	„ „ 3.01)
Gerbsäure	2.24	(„ „ „ 1.61,	„ „ 0.63)
Gummi	7.09	(„ „ „ 5.83,	„ „ 1.26)
Cellulose	72.94	(„ „ „ 63.95,	„ „ 8.99)
Summe der in Wasser löslichen Bestandtheile .	17.04	(„ „ „ 12.12,	„ „ 4.92)

NB. Cellulose, resp. in Wasser und Alkohol unlösliche Stoffe.

Wimmer will in 100 Th. Zapfen 20 Hopfenstaub-Drüsen und 80 Th. Blätter gefunden haben.

Rautert. (Analyse der Ellinger Stadthopfen. [Wochenbl. d. Ann. d. Landw. 1862, S. 468] Ref. in XXXVI):

Aetherisches Oel 0.5, Harz 15.90, Gerbsäure 3.02, Gummi 11.10, Extractivstoffe 6.4, Wasser 14.5, Holzfaser 48.33. In Wasser lösliche Aschenbestandtheile 0.3.

Daubrawa (XIX). (Saazer Hopfen.) 1859:

Bitterstoff 5.3, Harz 15.1, Wachs 0.5, Gerbsäure 7.8, Gummi u. s. w. 4.6, Cellulose 58.9, Wasser 7.8.

Peters 1862 (Wochenbl. d. Ann. d. Landw. 1862, S. 468 [die Details S. 20]):

In Alkohol lösl. 16.12—25.69, in Wasser lösl. 18.88—28.13, Gerbsäure 2.97—11.36, Asche 6.73—10.68. (König, Nahrungs- und Genußmittel I, 145.)

NB. Minima und Maxima aus 11 Sorten sehr verschiedener Herkunft.

Aubry 1877 (XXXVI):

Zusammensetzung der Hopfendrüsen:

Harzartige Körper, d. h. ätherischer Extract .	82.5
Durch Ammon ausziehbar	7.5
Lupulinhüllen	6.—
Asche, Sand u. s. w.	4.—

---

*) Hadelich (Bayr. Bierbrauer 1879 Nr. 10) fand in natürlichem Hopfen 0.240—0.385 % Schwefelsäure, im Mittel von 8 Bestimmungen 0.321 %. (In einer Probe geschwefelten Hopfens fand er dagegen 0.616 %, also fast die doppelte Menge.)

Peters und Sievert 1870 (aus König, Nahr.- u. Genußm. [die Details S. 20]):

Diese 17 Hopfensorten ergaben also im Mittel:

Wasser 12.44. In Alkohol löslich im Ganzen 21.43, davon Harz 13.72. In Wasser löslich im Ganzen 24.73. Gerbsäure 5.72. Asche im Ganzen 8.31, in Wasser löslich 4.74. Nach der Extraction mit Alkohol in Wasser löslich 11.34.

Sievert 1878 (Allgem. Hopfen-Zeitung 1878, S. 385):

11 Proben Hopfen aus Westpreußen.

	Wasser	Stickstoff-Substanz	In Aether löslich	In Alkohol löslich	Gerbsäure	Holzfaser	Asche	Sand
Minimum . .	9.40	12.34	11.30	10.19	0.83	9.92	5.38	1.46
Maximum . .	13.90	17.50	19.10	17.20	1.43	18.20	8.40	5.50
Mittel . . .	11.07	14.64	16.81	13.18	1.18	15.54	6.21	2.41

Versuchsstation Wien 1878 (Ber. über Arbeiten der Versuchsstation Wien):

Analyse der österreichischen Hopfensorten.

	Wasser	Aether. Oel	In Weing. 0.82 lösl.	Davon Harz	Von dem Weing.Rückst. in Wasser löslich: Org. Stoffe	Asche
Minimum . .	9.90	0.13	20.12	14.57	6.85	3.10
Maximum . .	17.13	0.48	33.12	18.09	11.24	5.42
Mittel . . .	13.53	0.27	25.25	16.98	9.13	4.14

	Gerbsäure im Wasserauszuge	Asche CO_2-frei	CO_2 in 100 Asche	Sand
Minimum	1.38	3.57	5.15	0.29
Maximum	5.13	10.01	13.99	2.27
Mittel	3.65	6.09	9.67	0.92

Davon enthielten einzelne Sorten:

	Wasser	Aether. Oel	In Weing. 0.82 lösl.	Davon Harz	Von dem Weing.-Rückst. in Wasser löslich: Org. Stoffe	Asche
1. aus Neuhaus (Ob.-Oesterr.)	14.87	0.31	20.12	16.88	6.85	3.10
2. aus Saaz	9.90	0.13	33.12	14.57	11.24	5.42
3. „ Auscha	10.61	0.17	20.97	15.14	10.51	5.10

	Gerbsäure im Wasserauszuge	Asche CO_2-frei	CO_2 in 100 Asche	Sand
1. aus Neuhaus . .	3.43	5.59	6.24	0.96
2. „ Saaz . . .	2.52	10.01	8.71	0.91
3. „ Auscha . .	3.18	7.87	9.51	0.81

Krauch 1879 (aus König, Nahrungs- und Genußmittel):

In heißem Wasser lösliche Stoffe im trockenen Hopfen 31.62 %.

Die Trockensubstanz enthielt:

	Stickstoff-Substanz	Aether. Extract Fett und Harz	Stickstofffreie Extractstoffe	Asche
1. Natürlicher Hopfen	15.27	20.43	54.22	10.00
2. Extract-Rückstand	12.06	11.40	70.05	6.49
Also in 100 trockenem Hopfen löslich	7.02	12.64	6.32	5.64

Analysen Peters*) und Sievert**) 1862, 1868.

	Wasser	In Alkohol löslich		In Wasser löslich				Nach der Extr. mit Alkohol in Wasser löslich
		im Ganzen	davon Harz	im Ganzen	Gerbstoff	Asche	Asche im Ganzen	
1. East Kent Goldings		21.45		25.74	3.55		8.09	
2. Mid-Kent		21.24		28.02	7.22		7.35	
3. Yellow Weald of Kent		22.09		23.80	3.47		9.63	
4. Fine " " "		25.31		28.13	4.55		8,82	
5. Sussex		24.13		24.33	6.84		10.42	
6. Amerikan. 1		25.69		26.84	6.87		6.78	
7. " 2		20.95		24.80	2.97		9.02	
8. Neuguth bei Schmiegel		19.73		18.88	10.89		9.44	
9. Kotusch " "		16.12		18.32	11.36		10.68	
10. Kacz " "		23.44		25.90	8.54		9.23	
11. Neutomyschl		24.45		27.15	7.57		6.73	
12. Späthopfen aus Lundstellerhorst (auf Torf gewachsen)	12.06	13.50	9.70		4.56	9.56	9.20	8.56
13. Grünhopfen aus Holzhausen	13.24	20,00	11.66		3.79	5.18	6.94	11.50
14. " " "	13.54	19.60	12.00		4.38	4.53	7.53	11.00
15. Späthopfen aus Lotsche	10.85	18.00	13.82		4.00	4.[illegible]2	8.06	12.50
16. Spät-Grünhopfen a. Holzhausen (von fetten Lettenboden)	11.53	25.50	16.70		3.49	5.16	6.74	12.00
17. Bayerischer Grünhopfen	13.45	23.00	18.40		3.24	5.18	6.70	12.50

NB. 1 —11 Analyse Peters
12—17 " Sievert.

C. G. Zetterlund 1886 (Deutsche Chemikerzeitung I. S. 367):

Herkunft	Wasser	Asche	Gerbstoff	Harz	Alkohol-Extract
	Procente				
1. Spalt (Bayern)	16.62	7.01	4.43	7.43	32.40
2. Kinding (Bayern)	14.93	6.94	3.98	9.10	32.44
3. Au (Bayern)	13.16	6.77	4.20	11.57	35.57
4. Wolnzach (Bayern)	11.92	7.12	3.36	9.18	35.03
5. Aischgrund (Bayern)	10.09	7.72	3.69	12.80	38.20
6. Hersbruck (Bayern)	11.25	7.41	4.03	10.62	36.30
7. Baden	11.82	7.56	3.78	11.21	39.23
8. Posen	11.64	7.11	4.37	9.50	37.25
9. Elsaß	11.90	6.63	3.41	13.80	37.38
10. Altmark (Brandenburg)	12.02	7.52	3.93	9.14	39.89
11. Württemberg	10.14	6.31	3.67	15.42	41.71
12. Saaz (Böhmen)	9.66	7.18	3.91	11.61	38.79
13. Auscha (Böhmen)	11.68	7.58	3.95	11.62	40.27

G. Robitschek. 1887. (Amerikanischer Bierbrauer, 20. Jahrg. Nr. 2. S. 34.)

Herkunft	Wasser	Asche	Gerbstoff	Harz	Alkohol-Extract	Wasser-Extract
			Procente			
Oregon	9.18	8.16	4.29	3.34	26.66	23.32
New-York State	9.40	7.19	3.18	8.24	33.04	25.20
California	7.84	9.57	3.55	3.99	26.06	22.07

*) Wochenbl. d. Ann. d. Landw. 1862. S. 468.

**) Zeitschr. d. landw. Central-Vereins d. Prov. Sachsen 1868. S. 272. (Aus König, Nahrungs- und Genußmittel.)

II. Experimentell-kritischer Theil.

Gang der Analyse.

In einem geräumigen Stöpselglase wurde 1 Kgr. frischen Saazer Hopfens Wassergehalt (110°) 13.37 % mit Aether überschichtet, wozu ungefähr 10 Kgr. nöthig waren. Ebenso wurde 1 Kgr. Wolnzacher Hopfens verarbeitet. Während 10 Tagen wurde bei Seite gestellt und jeden Tag wiederholt umgeschüttelt. Dies geschah im Keller des chemischen Universitäts-Laboratoriums zu Jena, bei einer Temperatur von etwa 12°. Nun wurde der Aether abgegossen und filtrirt. Der Auszug war von dunkelgrüner Farbe und zeigte sehr schön das Fluoresciren chlorophyllhaltiger Lösungen. Der Geschmack war intensiv bitter, die Reaction sauer. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade bei 45—50° abdestillirt, der abdestillirte Aether von Neuem auf den bereits ausgezogenen Hopfen gegossen und soviel neuer Aether hinzugefügt, als nöthig war, um den Hopfen gänzlich zu überschichten. Das ätherische Extract wurde nun so lange in einem Wasserbade bei langsam steigender Temperatur erwärmt, bis auch bei 100° nichts mehr überdestillirte. In der Qualität der beiden Hopfenextracte (Saazer und Wolnzacher) war kein Unterschied zu bemerken, in der Quantität jedoch wohl zu Gunsten des Saazer Hopfens. An ätherischem Extracte wurde erhalten 308 Gramm, entsprechend 15.4 % des Hopfens.

Zehn Tage später wurde der zweite Auszug des Hopfens (in gleicher Weise erhalten) abfiltrirt, wobei der Hopfen diesmal, durch Abtropfenlassen, so weit wie möglich von Aether befreit wurde. Die Ausbeute an Extract betrug jetzt 54 Gr. = 2.7 %. Zusammen wurde also 362 Gr. entsprechend 18.1 % des Hopfens an in Aether löslichen Bestandtheilen ermittelt.

Der ausgezogene Hopfen wurde ausgebreitet und während einiger Stunden dem Sonnenlichte ausgesetzt, um den noch etwa anhängenden Aether zu entfernen, wobei (wohl durch Bildung kleinerer Mengen Aethylester) ein feines Weinbouquet auftrat. Nun wurde der Hopfen einige Stunden lang mit Wasser ausgekocht. Der Absud wurde abgegossen, jener noch einige Male mit kochendem (destillirtem) Wasser abgespült, sodann ausgepreßt und die vereinigten Flüssigkeiten nach dem Absetzenlassen durch Papier filtrirt. So wurde ein rothbraunes Decoct von salzigem, hinterher bitterem Geschmacke und saurer Reaction erhalten. Dieses wurde schnell im Wasserbade eingedampft. An Extract wurde 351 Gr. = 17.55 % erhalten, nach Eintrocknen bis zum constanten Gewicht verlor eine Probe noch 24.17 % an Wassergehalt, so daß thatsächlich der Hopfen 13.3 % an in Wasser löslichen, in Aether unlöslichen Bestandtheilen enthält. Der Hopfen, der mit Aether und Wasser ausgezogen, wurde zum Theile bei 100° ausgetrocknet und in einem Platin-Tiegel verbrannt. Der Aschengehalt betrug 7.32 % des angewandten (ausgezogenen) Hopfens.

Inzwischen ward eine neue Quantität Saazer Hopfens, 3 Kgr., in gleicher Weise in Angriff genommen. Um jedoch bei der damals (Juni 1885) herrschenden hohen Temperatur dem langen Arbeiten mit Aether möglichst vorzubeugen, wurde dieses Mal der Hopfen nur einmal mit Aether ausgezogen, jedoch im Verhältniß von 1 zu 15. Nach zehn Tagen wurde abdestillirt und bis zur Extractconsistenz eingedampft. In dieser Weise wurden 483 Gr. = 16.1 % erhalten, statt 18.1 % bei zweimaliger Extraction.

Das wässerige Extract wurde durch einfaches Auskochen mit einer großen Quantität destillirten Wassers erhalten. Ausbeute 520 Gr. = 17.3 % ätherisches Extract.

A. Aetherisches Extract.

Das ätherische Extract (845 Gr.) wurde mit absolutem Alkohol behandelt und in der kleinstmöglichen Menge bei 50° in Lösung gebracht, hierauf grammweise soviel destillirten Wassers zugesetzt, als ohne Trübung geschehen konnte. Bei einem vorläufigen Versuch wurde nämlich gefunden, daß der in Alkohol unlösliche krystallinische Theil des ätherischen Hopfenextractes (Lermer's Myricin) in größerer Quantität sowohl durch verdünnten, wie durch starken Weingeist ausgeschieden wurde. Die weingeistige Flüssigkeit wurde in einem hohen Glascylinder absetzen gelassen, die klare dunkelgrüne Extractlösung von dem fein krystallinischen Bodensatze abgehoben, dieser mit Spiritus 90 % abgewaschen, auf ein Filter gebracht und zwischen Löschpapier gepreßt und getrocknet. An rohem Hopfenwachse wurde 18 Gr. = 0.36 % des Hopfens erhalten. Der Bodensatz (aus Hopfenwachs) war völlig löslich in kochendem Alkohol, demnach ist in dem Hopfen Kautschuck nicht anwesend, da sich dies an selbiger Stelle hätte ausscheiden müssen.

Von der alkoholischen Extract-Lösung wurde der Alkohol im Wasserbade abdestillirt, dieser reagirte deutlich sauer und besaß den eigenthümlichen Geruch frischen Hopfens. Nach Neutralisation mittelst kohlensaurem Natron wurde ein Drittel abdestillirt, dieses mit destillirtem Wasser verdünnt, mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abgehoben und, nach Entwässerung vermittelst Chlorcalcium, bei 40—45° abgedunstet. Das zurückbleibende ätherische Oel wurde noch einige Tage über Schwefelsäure gestellt, sodann gewogen und als Betrag 2.92 Gr. (also 0.058 %) gefunden. Es ist dieses das allerfeinste Aroma des Hopfens, bei Weitem der größte Antheil des ätherischen Oeles haftet hartnäckig dem Harze an. (Vergl. S. 7.)

Nachdem der Rest des nun geruchlosen Alkohols abdestillirt war, wurden die Natriumsalze der flüchtigen Hopfensäuren (im Destillirkolben zurückgeblieben) durch Lösung in absolutem Alkohol gereinigt und 1.19 Gramm an Na-Salzen erhalten.

Um von der Harzmasse (zurückgeblieben nach Abdestillation des Alkohols) das schwerer flüchtige Oel zu trennen, wurde diese mit Wasser über freiem Feuer destillirt, während zu gleicher Zeit ein kräftiger Strahl Wasserdampf durchgeleitet wurde. Das ätherische Oel ging sehr langsam über, eine Erfahrung, welche von allen Chemikern, die sich mit Hopfenuntersuchung befaßten, schon gemacht worden ist; die Destillation konnte erst unterbrochen werden, nachdem ungefähr zehn Liter Destillat erhalten waren. Von diesem Destillate wurde das überstehende Oel durch Abfließenlassen der wässerigen Flüssigkeit gesammelt, vom letzteren noch einmal ein Viertel abdestillirt und die erhaltene Gesammt-Menge des ätherischen Oeles mit Aether ausgeschüttet und in bekannter Weise weiter gereinigt. An flüchtigem Oele wurde jetzt 21.09 Gramm (0.42 %) erhalten, also im Ganzen ein Oelgehalt von 0.48 %. Die oben beschriebene Destillation war wiederholt unterbrochen worden und die Emulsion im Destillirkolben aus Harz und Wasser entstanden abgegossen und durch destillirtes Wasser ersetzt. Die

Emulsion reagirte sauer und hatte einen bitteren Geschmack. Die saure Reaction ließ nach jeder Erneuerung mit destillirtem Wasser an Intensität nach; die letzte war nur noch schwach sauer. Die Harzemulsionen wurden zusammengegossen und zur Klärung bei Seite gestellt, später durch ein nasses Filter filtrirt. Die Filtrate waren jedoch nicht ganz klar, in Folge der Anwesenheit von etwas suspendirtem Harz. Sie wurden im Wasserbade wiederholt bis zur Hälfte eingedampft und der dabei ausgeschiedene harzige Theil abfiltrirt. In dieser Weise wurde, nach Concentration bis auf ungefähr 50 Gr., eine braungelbe, stark saure und bittere orangefarbige Flüssigkeit erhalten. Dieselbe wurde nach Verdünnung mit Wasser und wiederholter Filtration dyalisirt und das Wasser im Exarysator oft erneuert. Das Exarysat wurde im Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft und über Schwefelsäure gestellt. Die resultirende Masse war orangeroth und gallertartig, in Wasser klar löslich. Der Reinertrag war 10 Gr. = 0,2 %. Ich habe das Studium dieser krystallinischen, sublimirbaren Säure nicht fortsetzen können.

Das allmälig ausgeschiedene „Harz", welches ich als einen, in einem bestimmten Verhältnisse in Wasser löslichen Bitterstoff betrachte, freilich noch mit unlöslichem Harz verunreinigt, wurde in Aether gelöst, dieser abdestillirt und im Ganzen auf diese Weise 22 Gr. = 0.44 % erhalten. Dieses „Emulsions-Harz" löst sich theilweise in Petroläther: dieser Theil ist (glykosidischer) Hopfenbitterstoff. Der in Petroläther unlösliche Theil schmeckt gleichfalls stark bitter, löst sich leicht in Alkohol und Aether. Die Elementar-Analyse auf S. 35 I. (Analyse III.). Da aber der Bitterstoff, besonders bei Wärme-Anwendung, theilweise in einen schwerlöslichen harzartigen Zustand übergeht, und in der Hauptmasse des Harzes noch sehr viel Bitterstoff zurückgeblieben ist (die Angabe Rautert's, daß „Hopfenharz" in dünnen Schichten längere Zeit der Luft exponirt eine Zersetzung erleidet, in Folge deren es unlöslich in vielen Lösungsmitteln wird, ist wohl in der Weise aufzufassen, daß der in Wasser lösliche Bitterstoff in seine harzige Modification übergeht), so möchte ich jedoch diese Zahl nicht als maßgebend erachten.

Die im Destillirkolben zurückgebliebene Harzmasse wurde im Wasserbade getrocknet. Sie ist dick syrupartig und in Folge ihres Chlorophyllgehaltes von braungrüner Farbe.

B. Wässeriges Extract.

Das wässerige Extract (891 Gr.) des mit Aether ausgezogenen Hopfens wurde in nachstehender Weise untersucht.

Um zuvörderst das Extract in einen krystalloidischen und einen colloidischen Theil zu spalten, wurde die Dialyse in Anwendung gebracht, und zwar in folgender Weise: Jedes Mal wurde ein Viertel des Extractes in etwa $1^1/_2$ Liter destillirten Wassers gelöst und in einen Dialysator gebracht, dessen Durchmesser 18 Centimeter war, und dieser in einen Exarysator mit 23 Centimeter Durchmesser gestellt, in welchen $7^1/_2$ Liter destillirten Wassers gegossen wurde. Es bedarf wohl keiner Erwähnung, daß zur Darstellung des Dialysators tadelloses Pergamentpapier gewählt wurde, und ebenso wenig, daß das Flüssigkeitsniveau innerhalb und außerhalb gleich hoch war, daß mit einer Federfahne die ein wenig trübe Extractlösung öfters umgerührt wurde, daß das Pergamentpapier nach jeder Dialyse erneuert; und daß, um der Fäulniß vorzubeugen, die Extractlösung einige Male eben aufgekocht wurde, auch chloroformirtes Wasser zur Dialyse angewandt worden ist. Nach 48 Stunden wurde die Dialyse unterbrochen, und die Flüssigkeit im Exarysator durch Wasser ersetzt, dieses noch zwei Male wiederholt. Die Exarysate, von strohgelber Farbe und saurer Reaction wurden zur Extractconsistenz concentrirt. Die Ausbeute der ersten vier Dialysen wechselte

zwischen 18 und 21 Gramm an trockenem Extract, die der letzten vier zwischen 3 und 4 Gramm. Die sechs Reihen von vier Dialysen geben zusammen folgendes Resultat:

820 Gr. Extract, gelöst in 9 L. destillirten Wassers und 4 Male hinter einander während 48 Stunden dialysirt mit 45 L. destillirten Wassers, also zusammen mit 180 L. Wassers, gaben einen Ertrag von 225 Gr. an krystallinischem Extract.

Vom ursprünglichen Extract zeigten sich also 225 Gr. = 17.4 % krystallinisch und 595 Gr. = 72.6 % colloidisch.

Die Untersuchung des wässerigen Extractes, bereits in einen krystalloidischen und einen colloidischen Theil geschieden, ergab Folgendes:

Das Exarysat stellte einen Krystallbrei von dunkelbrauner Farbe, und stark saurer Reaction dar. Bei Lösung in Wasser blieb ein darin unlöslicher Theil zurück, dessen Quantität 6 Gr. betrug.

Das Dialysat war dick syrupartig, die Reaction schwach sauer, der Geschmack süßlich. Es löste sich gleichfalls trübe.

Sowohl das Exarysat, wie das Dialysat wurde in Wasser gelöst, der Rest abfiltrirt und die Lösung mit Alkohol gefällt. Die Quantität der sechs Antheile und ihr Procentgehalt im ursprünglichen Extracte sind folgende:

					des ursprüngl. Extr.
I.					
Exarysat	1.	in Spir. dil. löslich	95 Gr.	= 42.2 % d. Exarys.	= 11.6 %
225 Gr. = 27.4 %	2.	" " unl., in Wasser l.	124 "	= 55.1 " "	= 15.1 "
	3.	" " und in " unl.	6 "	= 2.7 " "	= 0.9 "
II.					
Dialysat	4.	" Spir. dil. löslich	350 "	= 58.7 % d. Dialys.	= 42.7 %
595 Gr. = 72,6	5.	" " unl. in Wasser l.	200 "	= 33.6 " "	= 24.4 "
	6.	" " und in " unl.	45 "	= 7.7 " "	= 5.5 "

Folgende Tabelle gibt den Wassergehalt und den Gehalt an in Wasser löslichen und unlöslichen Aschenbestandtheilen des bis zum constanten Gewicht getrockneten Extractes.

			Wassergehalt des getrockneten Extractes	Aschengehalt	wovon in H_2O lösl., H_2O unl.
Exarisat	1.	in Spir. dil. löslich.	22.6 %	21.32 %	87.4 % = 12.6 %
	2.	" " unl. in Wasser l.	18.8 "	44.21 "	55.2 " = 44.8 "
	3.	" " und in " unl.	—.—		
Dialysat	4.	" " dil. löslich	22.7 "	10.79 "	76.2 " = 23.8 "
	5.	" " unl., in Wasser l.	53.8 "	27.76 "	49.7 " = 50.3 "
	6.	" " und in " unl.	—.—		

Die Zusammensetzung der Hopfenasche, nachdem der Hopfen vorher mit Aether und Wasser ausgezogen war, ist folgende:

Aschengehalt 7.32 %.

wovon in Wasser löslich 2.58 %
und " " unlöslich 97.42 %.

Specielle Betrachtung der Präparate.

1. Exarysat, der in Spiritus dilutus lösliche Theil.

Ein dunkelbrauner Krystallbrei von salzigem und bitterem Geschmacke und saurer Reaction. Als Vorprobe wurde seinem Verhalten gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln nachgespürt. Es zeigte sich, daß das Extract nur theilweise in Alkohol und Aether löslich war. Eine Probe des Extractes wurde in Wasser gelöst, mit Kali versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Ausschüttelung hinterließ ölartige Streifen und Tröpfchen, in Wasser löslich, mit stark alkalischer Reaction und scharfem coniinähnlichem Geruche. Bei Erwärmung verflüchtigte es sich, bildete mit Salzsäure

Nebel und einen krystallinischen Anflug. Als Rest blieb ein fester Stoff, allerdings in sehr geringer Menge, welcher mit Pikrinsäure einen schwachen Niederschlag gab, deutlicher mit Tannin.

Diese vorläufige Untersuchung bewies, daß in diesem Extracte Stoffe alkaloidischer Natur, welche nicht in dem stark sauer reagirenden Aetherauszuge aufgenommen, vorhanden waren. Aus diesem Grunde wurde die Untersuchung folgendermaßen ausgeführt: Das Extract wurde in destillirtem Wasser aufgenommen und die Lösung filtrirt; es blieb ein in Wasser jetzt unlöslicher Rückstand, welcher nach vollständiger Auswaschung im Wasserbade getrocknet und gesammelt wurde. Das klare Filtrat wurde bis auf 150 Kcm. abgedampft, ein dreifaches Volumen Spiritus 95% zugesetzt, wodurch ein Niederschlag entstand, welcher zu einer dunkelbraunen syrupartigen Masse zusammenfloß. Nach Abfiltration wurden zum Filtrate noch 2 Volumina Spiritus 95° zugesetzt, wodurch ein Niederschlag entstand, welcher zum Ersteren hinzugefügt wurde. Vom Filtrate wurde der Spiritus abdestillirt, das Extract mit reinem Sande gemischt, im Wasserbade ausgetrocknet und nachher fein zerrieben. Durch Auskochen mit absolutem Alkohol, Filtration und Abdestillation wurden 45 Gr. eines dünnen alkoholischen Extractes erhalten, welches mit MgO destillirt wurde. Dieses geschah aus dem Wasserbade, in einer Kohlensäureatmosphäre. Das Destillat wurde in einer stark abgekühlten Vorlage aufgefangen; es war alkalisch und hatte den ekelerregenden Geruch bereits bei der Vorprobe bemerken lassen. Im Destillate bemerkte ich mikroskopische Nadeln, welche in der Luft bald in alkalisch reagirende Tröpfchen übergingen. Die Quantität war jedoch so minimal, daß ich auf nähere Untersuchung verzichten mußte. Lermer fand auch diese Gebilde bei seiner Untersuchung. Die erste Hälfte des Destillates wurde mit Oxalsäure destillirt und die Lösung vorsichtig abgedunstet. Dabei wurde die erst neutrale Lösung allmälig sauer und hatte ich also mit einem Oxalate zu thun, welches rasch dissociirte; dabei nahm dasselbe auch eine gelbe Farbe an. Mit Aether-Alkohol wurde das Oxalat ausgeschüttelt; ein Theil blieb ungelöst zurück. Das so gereinigte Oxalat war weiß und krystallinisch, wurde jedoch an der Luft dunkelfarben und amorph. Die zweite Hälfte des Destillates wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Die Untersuchung ergab, daß im Destillate ein flüssiges coniinähnliches Hopfenalkaloid, Trimethylamin und Ammon anwesend waren. Trimethylamin ließ sich durch den typischen Geruch und die Krystalle des Platin-Doppelsalzes erkennen. Ammon ließ sich vorher als in absolutem Alkohol unlösliches Ammoniumchlorid beseitigen.

Was in dem Destillirkolben zurückgeblieben war, wurde wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt in der Absicht, festes Alkaloid in Lösung zu bringen. Hierauf wurde das ungelöste Magnesiumhydroxyd abfiltrirt, das Filtrat zuerst mit Bleiacetat, dann durch Bleiessig ausgefällt und beide Niederschläge nach Auswaschen und sanftem Trocknen in verdünntem Weingeist vertheilt und mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Schwefelblei wurde sodann abfiltrirt, durch einen kräftigen Strom Kohlensäure der Schwefelwasserstoff verjagt, die gebildete Essigsäure mit Ammon neutralisirt und hierauf die neutrale Flüssigkeit zum Extract eingedampft und durch Lösung in absolutem Alkohol gereinigt. Der Niederschlag mit Bleizucker hatte einen scharf sauren Geschmack, der mit Bleiessig war ebenfalls reich an organischen Säuren, es gelang mir nur, Apfel- und Bernstein-Säure aufzufinden.

Das entbleite Filtrat vom Niederschlage mit Bleizucker wurde mit Tannin ausgefällt; der Niederschlag mit frisch bereitetem Bleihydroxyde zersetzt, gab jedoch nur ein braunes Extract, worin ich nichts Näheres auffinden konnte, und das jedenfalls keinen neuen Hopfenbestandtheil enthielt.

Was nun die obengenannte Chloroform-Ausschüttelung betrifft, so war diese harzartig, hellbraun. Behufs Reinigung wurde mit saurem Wasser zerrieben, mit Aether ausgeschüttelt, alkalisch gemacht und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Es bleibt dann ein fester Rückstand von bitterem Geschmacke; dieser gibt deutliche Niederschläge mit Gerbsäure, Mayer'scher Lösung, Phosphormolybdänsäure und Platinchlorid, aber nur leichte Trübung mit Pikrinsäure.

Wir haben schließlich noch folgende zwei Antheile dieses Extractes zu betrachten: den in Wasser unlöslich (gewordenen) und den in Wasser löslichen, aber in starkem Weingeist unlöslichen. Ersterer bildete ein braungelbes Pulver, welches sich leicht in Alkalien löste. Wir werden es später bei der Betrachtung der Gerbsäure als Phlobaphen derselben zurückfinden.

Der in Alkohol unlösliche Theil des Extractes schied allmälig gut ausgebildete Krystalle aus, welche aus den Chloriden des Kaliums und des Natriums (nur wenig) bestanden und sonach lediglich anorganischer Natur waren.

Ich habe den Gang dieser Untersuchung etwas ausführlicher mitgetheilt, um Rechenschaft zu geben von der Weise, nach welcher ich versuchte, ein möglichst klares Bild von der Zusammensetzung dieses Extractes zu erhalten.

2. Das Exarysat; in Spiritus dilutus unlöslicher, in Wasser löslicher Theil. Krystallbrei mit salzigem Geschmack.

Die trübe Lösung wurde filtrirt. Zu dem Filtrate wurde $^1/_5$ Volumen Weingeist 95^0 gesetzt, der hierdurch gebildete Niederschlag gesammelt und aus dem Filtrate durch vorsichtige Concentration wohl ausgebildete Krystalle erhalten, welche bei näherer Untersuchung sich als Chloride, Sulfate (nur wenig) und Phosphate des Kaliums und Natriums (nur wenig) erwiesen. Eigenthümliches findet sich in diesem Extracte nicht vor.

3. Das Extract; in Spir. dilutus unlöslicher, in Wasser unlöslicher Theil. Ein braunes geschmackloses Extract.

Da es sich bei der Eindampfung einer klaren Flüssigkeit gebildet hatte, durften hier die Oxydationsproducte erwartet werden, welche man in allen Pflanzenextracten antrifft, und welche zu jener großen, wenig bekannten Gruppe der Humusstoffe gerechnet werden.

Das Extract wurde mit Wasser lange ausgekocht, hierdurch ging ein Theil in Lösung. Der unlösliche Antheil wurde mit kohlensaurem Natron gekocht, in welchem es sich mit rothbrauner Farbe löste. Aus dieser Lösung wurde es durch Salzsäure als braunschwarze, voluminöse, mehr oder weniger gelatinirende Masse ausgeschieden.

Der in Wasser lösliche Theil gab mit Kupfersulfat einen schmutzig braunen Niederschlag, ebenso gab er flockige Niederschläge mit Barymchlorid, Silbernitrat und Calciumsulfat, und endlich sowohl mit Salzsäure als mit Essigsäure. Mit schmelzendem Kali wurde aus beiden Antheilen dieses Extractes eine Schmelze erhalten, in welcher Protocatechusäure nachgewiesen werden konnte. Die „Humus"-natur dieses Extractes war hiermit, soweit dies thunlich, dargestellt.

4. Das Dialysat; in Spiritus dilutus löslicher Theil.

Eine braunglänzende, zähe, knetbare Masse mit süßem, hernach schwach bitterem Geschmacke, reducirt stark Fehling'sche Lösung und gibt bei Verbrennung den Caramelgeruch. Die Extractlösung wurde filtrirt, das Filtrat mit Alkohol fractionirt niedergeschlagen. (Fällung mit $^1/_5$, $^1/_1$, $^2/_1$ und $^4/_1$ Vol. Alkohol). Vom letzteren Filtrate wurde der Weingeist abdestillirt, das Extract zur Syrupdicke eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgekocht.

5. Das Dialysat; in Spiritus dil. unlöslicher, in Wasser löslicher Theil.

Ebenfalls von süßem Geschmacke. Die wässerige Lösung gelatinirte mit Alkohol. Das Filtrat (das Extract löste sich trübe) wurde mit Alkohol von verschiedenem Gehalte ausgefällt. Ich kann diese Methode, wenn es sich darum handelt, aus einem Extracte die verschiedenen Zuckerarten, Pflanzenschleime u. s. w. abzuscheiden und von einander zu trennen, wohl empfehlen. Wenn die Hinzufügung des Alkohols nur langsam ansteigt, bekommt man mitunter fast rein weiße Fällungen.

6. Das Dialysat; in Spiritus dilutus und in Wasser unslöslicher (resp. schwer löslicher) Theil.

Obgleich in kaltem Wasser unlöslich, wurde durch lang anhaltendes Kochen noch ein Theil in Lösung gebracht, ein brauner Geruch und geschmackloser Stoff.

Die Trennung der unlöslichen Theile geschah auf folgendem Wege:

I. In kochendem Wasser löslich	6 Gramm
II. „ „ „ unlöslich,	
a. in kohlensaurem Natron löslich	22 „
b. „ „ „ unlöslich	
„ Kali löslich	4.5 „
„ „ unlöslich	2.2 „

Letzterer Antheil, in Kali unlöslich, wurde mit schmelzendem Kali behandelt. Methode Hlasiwetz.

Es wird ziemlich allgemein angenommen, daß durch Kochen von Pflanzenauszügen sogenannte Humus-Stoffe gebildet werden, welche auch als constanter Bestandtheil der pharmaceutischen Extracte angesehen werden. Diese Meinung vertritt z. B. Barfold, Lehrb. d. org. qual. Anal. 1881 S. 174. Es gibt jedoch viele Autoren, welche für die Bildung der wahren Humusstoffe sehr langsame Vermoderung nothwendig erachten und welche die schwarzbraunen unlöslichen amorphen, in Alkalien löslichen, wenig bekannten Körper, auf welche man bei jeder Pflanzenanalyse stößt und also in jedem Extracte wiederfindet, nicht als Humuskörper, sondern als Phlobaphene, d. h. Oxydationsproducte der Gerbsäuren betrachten. So z. B. Dragendorff in Pflanze u. Pflanzenth.

Folgen wir der Nomenclatur der älteren Chemie, so sind in unserem Extracte (6) folgende Humuskörper anwesend:

I. In kochendem Wasser löslich:	Freie Humussäure.
II. a. in kohlensaurem Natron löslich:	Humussaure Salze.
II. b.′ in Kali löslich:	Neutrales Humin.
II. b.″ in „ unlöslich:	Humuskohle.

In der That kamen meinen Präparaten die Eigenschaften zu, welche man in den Lehrbüchern für die correspondirenden Humuskörper angegeben findet.

I war ein glänzender, braunschwarzer, nicht krystallinischer, fast geschmackloser Stoff, in destillirtem Wasser und in Weingeist etwas löslich, die Lösungen sind hellgelb und von schwach saurer Reaction. Er löst sich leicht in Alkalien und wird durch verdünnte Salzsäure als ein brauner, flockiger, voluminöser Niederschlag ausgeschieden, welcher auf dem Filter körnig eintrocknet. Das sauer reagirende Filtrat ist noch immer braun gefärbt, dampft man weiter ein, so scheidet sich noch ein Theil der Humussäure ab. Mit Kupfersulfat, Barymchlorid, Calciumhydroxyd und Silbernitrat entstehen mißfarbige Niederschläge. Sowohl bei allen diesen Reactionen, wie bei der Behandlung mit Alkali und Säure verhielt sich I wie eine wirklich typische Humussäure, versuchshalber aus Torf bereitet. Nur gegenüber Essigsäure bemerkte ich einen

Unterschied; welche die Torfhumussäurelösung nicht, oder vielmehr sehr unvollständig ausfällt, und „Humussäure“ aus meinem Hopfenextracte mit Essigsäure direct einen überflüssigen Niederschlag gibt. In Eigenschaften völlig gleich an I zeigte sich die aus IIa abgeschiedene Säure.

Stellt man sich nun den Unterschied zwischen den Phlobaphenen und Humuskörpern vor Augen, dann zeigt sich diese besonders darin gelegen, daß sie, zu Folge ihrer ganz verschiedenen Herkunft und elementaren Zusammensetzung, bei der Behandlung mit schmelzendem Kali ganz verschiedene Producte geben. Die der Humuskörper gehören der Fettsäure-Reihe, die der Phlobaphene jedoch der aromatischen Reihe an. Ich fing die Untersuchung, ob hier erstere oder letztere Körper vorlagen, an mit dem in Kalilauge unlöslichen Reste (IIb), welcher zweifelsohne die höchste Oxydationsstufe vertritt. Es war dieses ein braunes Pulver; 2 Gramm wurden mit 16 Gramm Kali zusammen gerieben, und das Gemisch im Nickeltiegel zum Schmelzen gebracht und fortwährend umgerührt, bis eine homogene Masse erhalten war; nach Abkühlung wurde mit Wasser ausgelaugt, mit verdünnter Salzsäure gesättigt und einige Male mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether, durch Calciumchlorid entwässert, ließ einen schwarzen, klebrigen Verdunstungsrest, nur zum Theil in Wasser löslich, welche Lösung mit Ferridchlorid eine intensiv grüne Farbe annahm. Behufs näherer Untersuchung wurde die wässerige Lösung mit Bleiessig ausgefällt und der ausgewaschene Niederschlag zwischen Fließpapier getrocknet. Das Filtrat, von H_2S durch Erwärmen befreit, gab keine Reactionen, welche auf die Anwesenheit des Phloroglucins deuteten; der Niederschlag, durch H_2S entbleit und mit Aether ausgeschüttelt, gab alle die Protocatechusäure-Reactionen. Die grüne Farbe mit Eisenchlorid wurde durch Kali roth, dann durch Salzsäure violett. Ammoniakalische Silberlösung wurde reducirt, nicht aber die Fehling'sche Lösung.

Dieser Theil des unlöslich gewordenen Extractes gab sich also, was die Bildung eines Schmelzproductes aus der Benzolreihe anbetrifft, als zu den Phlobaphenen gehörend zu erkennen. Dasselbe galt, wie a priori zu erwarten war, für alle die anderen Präparate aus dem Extracte 6 dargestellt. Da sie aber doch so ganz vom wahren Phlobaphene aus Hopfen (dem sogenannten Hopfenroth) verschieden waren, hielt ich es für nöthig, die Richtigkeit der Dragendorff'schen Reaction zu prüfen; es geschah dies am Humuskörper aus Torf, welcher in bekannter Weise mit Kali ausgezogen, der Auszug mit Salzsäure ausgefällt, der Niederschlag getrocknet und mit Kali geschmolzen, die Schmelze mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Der Aether ließ stark riechende Fettsäuren zurück, nach deren Verdunstung wurde mit Wasser ausgezogen, der Auszug mit Bleiessig behandelt, der Niederschlag ausgewaschen, in verdünntem Weingeist suspendirt, durch H_2S entbleit, filtrirt und zur Trockne verdampft. In Wasser aufgenommen, gab es die schönen Reactionen der Protocatechusäure.

Auch habe ich untersucht, wie Caramel sich schmelzendem Kali gegenüber verhielt. Es zeigte sich, daß Zucker, wo die Anwesenheit der Gerbsäure oder ihrer Oxydationsproducte doch vollständig ausgeschlossen ist, mit schmelzendem Kali, neben flüchtigen Fettsäuren, Oxalsäure und Kohlensäure eine allerdings geringe Quantität Körper der aromatischen Reihe, insbesondere Protocatechusäure, liefert. Auch aus Milchzucker (4 Gramm) habe ich (ebenso durch Erwärmen mit Kalilauge bis zu einem dicken Brei [diese Modification des Verfahrens stammt von Raabe her, und findet sich in Pharm. Zeitschr. für Rußland 1880 S. 589 beschrieben]) und weiter in der oben angegebenen Weise genügend Protocatechusäure erhalten, um die verschiedenen Reactionen ausführen und einige gut gebildete

Kryställchen dieser Säure sammeln zu können. Die Chemie hat jedoch immer gerade das braunschwarze Product, das aus Milchzucker mit Kalilauge entsteht, als einen wahren Humusstoff betrachtet. Liebig, Chemie in Anw. auf Agric. und Physiol. S. 7.

Ich glaube hiermit gezeigt zu haben, daß als qualitative Reaction zwischen Phlobaphene und Humusstoffe nicht die Einwirkung schmelzenden Kali's dienen kann. Unsere Kenntniß auf diesem Gebiete der Pflanzen-Analyse ist in der That fast gleich Null. Meiner Ansicht nach soll man den Namen Phlobaphen nur dort anwenden, wo der Zusammenhang zwischen Gerbsäure und erstem Oxydationsproducte sich experimentell nachweisen läßt. Ich nehme deshalb keinen Anstand, für das Hopfenroth diesen Namen zu gebrauchen, verweise ihn jedoch für die oben beschriebenen Extract-Antheile.

Schließlich möchte ich noch bemerken, daß es doch recht interessant wäre, die Schmelzproducte der aromatischen Reihe, welche durch die Einwirkung von Kali auf Zuckerarten bestehen, näher kennen zu lernen.

Der von Alkohol ungelöst zurückgelassene hellgrün gefärbte Körper aus dem ätherischen Extracte (sogenanntes Hopfenwachs) wurde in nachstehender Weise gereinigt: Er wurde im heißen absoluten Alkohol gelöst, sodann filtrirt, wonach er bei Abkühlung auskrystallisirte. Der Krystallbrei wurde auf ein Filter gebracht, mit kaltem Alkohol abgewaschen und vom Filtrate drei Viertel abdestillirt, und das in Lösung gegangene Wachs (nur wenig) in dieser Weise gesammelt. Nach dreimal wiederholter Lösung und Auskrystallisation war das Wachs noch hellgelb gefärbt. Zur weiteren Reinigung wurde jetzt Petroläther angewandt, da dieser das Wachs leichter wie die Verunreinigungen löst. Das Wachs wurde zu wiederholten Malen mit kleinen Mengen Petroläther behandelt und in dieser Weise fast reinweiß erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 70—71 ^{0} C. Die geschmolzene Substanz ist noch schwach gelblich. Sie ist in Alkohol schwer löslich, leicht in Aether und Benzin, wie auch in heißem Eisessig. Ich habe mich sehr bemüht, die Krystallform des Wachses zu ermitteln, konnte dasselbe aber nur in Körnchen (Sphäroliten) bekommen, die in feinen Nädelchen auseinander fielen; wenn hie und da auch Kryställchen sich zeigten, so erschienen doch die Begrenzungsflächen nicht eben.

Die Elementar-Analyse ergab C = 80.56. H = 13.56 (Schmelzpkt. 69.5 ^{0} C.), 0.2963 Gramm lieferten 0.3601 Gramm H_2O und 0.8724 CO_2 also

C = 80.56
H = 13.46
(O = 5.98 Differenz).

Wie Herr Geheimrath Geuther mir mittheilte, hatte Dr. Klebahn schon früher diesen Körper einer chemischen Untersuchung (im Universit.-Laboratorium zu Jena) unterzogen und folgende Resultate erhalten:

1. Analyse des Hopfenwachses nach der ersten Reinigung mit Alkohol:
   C = 81.1 H = 14.0
2. nach wiederholter Reinigung mit Alkohol:
   C = 80.3 H = 13.5. Schmelzpunkt 69 ^{0}
3. Analyse des durch Benzin gereinigten Hopfenwachses:
   C = 80.9 H = 13.7. Schmelzpunkt 70 ^{0} und
   C = 80.9 H = 13.6. Schmelzpunkt 70.5—71 ^{0}.

Aus den zwei Analysen hat Dr. Klebahn als einfachste empirische Formel $C_{20}H_{40}O$ berechnet, also C = 81.1. H = 13.5.

Lermer hat bekanntlich die in Rede stehende Substanz als Myricin bezeichnet, aber die Ergebnisse seiner Analysen und den Schmelzpunkt seiner Substanz nicht angegeben.

Nun erfordert Myricin (Palmitinsäure Melissyl-ester $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61} = C_{46}H_{92}O_2$) einen C-Gehalt von 81.7 und H 13, 6 %.

Etti nennt als Formel das Hopfenwachs $C_{14}H_{28}O$ (ohne Belegzahlen), also C = 79.2, H = 13.2.

Schließlich zeigt sich bei Vergleichung des von Dr. Klebahn und von mir gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes des Hopfenwachses mit dem anderer Pflanzenwachse, daß sie mit dem des Graswachses, des Cocawachses, sowie mit dem in den Blättern von Syringa vulgaris aufgefundenen Wachse übereinstimmen:

	Cocawachs	Graswachs	Syringawachs	Hopfenwachs		
	Niemann, Dissert. 1860 (in Wittstein's Viertelj.-Schr. IX. Bd. S. 520)	Mulder, (Jahresbericht von Berzelius Bd. 25 S. 335)	Mulder ebendaselbst	Dr. Klebahn I	Dr. Klebahn II	Greshoff
C	80.2	79.8	80.5	80.9	80.9	80.56
H	13.4	13.3	13.3	13.7	13.6	13.46

Im Hopfenwachs (roh) ist außerdem noch eine Substanz, leichter löslich in Petroleumäther, enthalten. Ich vermuthete also ein Gemisch von zwei Wachsarten und stellte die leichter lösliche und niedriger schmelzende dar als eine reinweiße, undeutlich krystallinische Masse. Der Schmelzpunkt war 62 ° C.

Die Elementar-Analyse ergab:

I. 0.2327 Gr. lieferten 0.2882 Gr. H_2O und 0.6927 Gr. CO_2.

C 81.18, H 13.33 } nach einmaliger Reinigung mit Alk. abs.

II. 0.2291 Gr. lieferten 0.2810 Gr. H_2O und 0.6710 Gr. CO_2.

C 80.70, H 13.62 } nach zweimaliger Reinigung mit Alk. abs.

Dieses Wachs differirt in seiner Elementarzusammenstellung nur wenig vom Hopfenwachs mit dem höheren Schmelzpunkt (69.5 ° C.), und die Erniedrigung mag wohl auf eine geringe Verunreinigung zurückgeführt werden.

Nach Mittheilung des Herrn Prof. Geuther ist auch im Bienenwachs außer dem Myricin und der Cerotinsäure noch eine wachsartige Substanz in geringer Menge enthalten, welche nach Entfernung der Cerotinsäure bei Myricin verbleibt und bei der Reinigung des Myricins als leichter lösliche Substanz zurückbleibt. Dieselbe wurde vom Schmelzpunkte 35 ° C. erhalten. Sie ist die Ursache, daß das rohe Myricin, welches sie noch enthält, einen niedrigeren Schmelzpunkt als das reine zeigt. Es genügen kleine Mengen, um eine beträchtliche Erniedrigung des Schmelzpunktes zu bewirken.

Sehr wahrscheinlich ist auch die Verunreinigung des Hopfenwachses und der niedrige Schmelzpunkt der leichter löslichen Partien auf das Vorhandensein geringer Mengen dieser im Wachs vorkommenden leicht schmelzenden Substanz zurückzuführen.

Von den vereinigten Na-Salzen der flüchtigen Hopfensäuren, welche mit Wasserdampf übergegangen waren, wurden $^2/_5$ mit Schwefelsäure zersetzt und dabei 0.8 Gr. (0.04 % des Hopfens) einer penetrant riechenden Flüssigkeit, leichter als Wasser, erhalten. Diese wurde in ätherischer Lösung durch $CaCl_2$ entwässert, der Aether abdestillirt und die flüchtige Säure im Wasserstoffstrome fractionirt. In dem Antheile, welcher zwischen 100—120 ° überging, wurde qualitativ Essigsäure nachgewiesen durch den Geruch, die Ferridacetat-Reaction, die Bildung essigsauren Aethylesters, sowie durch die Kakodylreaction. In dem Antheile, welcher von 120—160 ° überging, war durch den Geruch Buttersäure nachweisbar, näher bestätigt durch Bildung buttersauren Aethylesters.

Dieser Theil gab bei der Elementar-Analyse:

$$C = 56.4,\ H = 9.5\ \%.$$

Das Verhältniß der Atome Kohlenstoff und Wasserstoff war also ungefähr 1 : 2, und liegt der Kohlenstoffgehalt zwischen dem der Butter- und Baldriansäure (resp. $C = 54.55$ und $C = 58.82$).

Der Antheil, welcher bei über 160° überging, enthielt Baldriansäure, nach dem Geruch, Siedepunkt und Amyl-Valerianat-Geruch bei Bildung dieses Esters. Die Elementar-Analyse gab einen Gehalt von

$$C = 59.3,\ H = 9.6\ \%.$$

So ziemlich entsprechend der Formel der Baldriansäure $C_5H_{10}O_2$, also $C = 58.8$, $H = 9.8\ \%$. Der nicht verarbeitete Antheil dieser Na-Salze ($^3/_5$) ist, sowie alle Hopfenpräparate dieser Untersuchung, den Sammlungen des pharmaceutischen Laboratoriums zu Utrecht einverleibt.

Hopfenharz.

Die Farbe des Hopfenharzes, d. h. des Complexes harzartiger Körper, im Destillirkolben zurückgeblieben, ist bei auffallendem Lichte glänzend rothbraun, bei durchfallendem Lichte in dünner Schicht grün, welche Farbe von einem Gehalte an Chlorophyll herrührt.

Es ist von dicker Extractconsistenz und hat noch den Geruch des Oeles. Der Geschmack ist sehr bitter und kratzend. Schmelzpunkt 56° C. Das Harz ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Amylalkohol und Benzol, in geringem Maße in Petroläther. Dies gilt nur von der Extractconsistenz, nicht vom gepulverten Harz.

Bei 180° fängt das Harz an zu kochen, und es destillirt eine farblose, stark riechende ölartige Flüssigkeit über. In kohlensaurem Natron, in Kali und in Ammon ist das Harz nur theilweise löslich: es lag also die Vermuthung nahe, daß das Harz aus zwei Antheilen besteht, einem neutralen Harz und einer Harzsäure. Bei Behandlung des Hopfenharzes mit HNO^3 bleibt ein unlöslicher, in Wasser mit gelber Farbe etwas löslicher, schwach bitterer Rest, in Alkohol und Aether leicht löslich, bei 90° schmelzend. Dieser Körper, wohl ein Nitrosubstitutionsproduct ist vielleicht geeignet, über die Constitution des Hopfenharzes Licht zu verschaffen.

Zur Trennung des Harzcomplexes wurden folgende Proben ausgeführt:

1. 12 Gr. des Harzes wurden im Wasserbade so lange mit 5% Natriumcarbonatlösung behandelt, bis diese noch schwach gelb erschien. Es ist dies eine sehr langwierige Arbeit; zum Schluß stellte sich heraus, daß 8.0 Gr. löslich, 3.2 Gr. unlöslich waren. Ersteres wurde aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure ausgeschieden. Ein Gehalt an in Wasser gelöst gebliebenen Bestandtheilen (Bitterstoff u. s. w.) von 0.8 Gr. wurde also mit beobachtet.

Das lösliche Harz (die Harzsäure) ist der bitterste Theil des Complexes und zugleich der hauptsächliche Träger des orangerothen Farbstoffes: Eine alkoholische Lösung dieses Harzes ist schön roth, die des in kohlensaurem Natron unlöslichen Theiles mehr braun.

2. 4 Gr. des Harzes wurden in Spiritus 95° in Verhältniß 1 : 15 gelöst. Man beobachtet dabei einen unlöslichen Rest, welcher sich als Hopfenwachs erwies, welches also im Harz gelöst geblieben war. Die filtrirte Harzlösung wurde mit einer alkoholischen Lösung von Kupferacetat im Ueberschuß ausgefällt. Es entstand ein reichlicher, hellgrüner Niederschlag, auch die überstehende Flüssigkeit ist hell grün. Der Niederschlag wurde vorsichtig getrocknet, seine Menge betrug 1.4 Gr. Vom Filtrate wurde der Weingeist abdestillirt und die Harzverbindung durch Wasser

ausgeschieden. Die lösliche Cu-Verbindung bildet eine dunkelgrüne, spröde Masse, welche unter 100° schmilzt und leicht in Aether, Benzol und Chloroform löslich ist; hierbei bemerkt man jedoch immer die Abscheidung einer geringen Quantität Kupferoxyduls. Auch Lermer fand einen Körper, der schon in der Kälte Kupferoxyd zu Oxydul reducirte, konnte es aber nicht abscheiden. Anders ist das Verhalten gegenüber Petroläther. Ein Theil löst sich mit hellgrüner Farbe auf und bleibt später als grüne firnißartige Masse zurück. Natürlich geht in diesem Theile auch das nie fehlende Blattgrün über; die zersetzte Cu-Verbindung läßt aber einen stark bitteren Rest. Ein zweiter, der größere Theil bleibt als unlösliches blaßgrünes Pulver zurück. Es entsteht deshalb in der klaren ätherischen Lösung auf Zusatz von Petroläther ein schmutzig grüner Niederschlag, welcher sich in Alkohol und Chloroform auflöst.

3. Kochendes Ammon löst erst einen Theil des ursprünglichen Hopfenharzes zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit; später geht nur jedesmal eine sehr geringe Quantität von hellgelber Farbe in Lösung. Man muß auch hier sehr lange und mit großen Mengen Ammon 10% kochen, um eine vollständige Trennung zu bewirken. S. G. des in NH^3 lösl. Harzes = 1.0746. S. G. des in NH^3 unl. Harzes = 1.0640. In einer NaCl. sol. 10° sinkt also der erstgenannte Körper und bleibt der zweite schwimmen. Die ammoniakalische Lösung wurde im Wasserbade erwärmt, bis alles Ammon verdunstet war; nach dem Erkalten hatte sich ein rothbraunes Harz abgeschieden, aber die überstehende wässerige Flüssigkeit war orangefarben und (auch nach Filtration) äußerst bitter. Ich habe das Vorhandensein des in Wasser löslichen Bitterstoffes in gewöhnlichem Hopfenharz schon wiederholt betont.

Um nun weiter Klarheit in die Frage zu bringen, ob das Harz an sich bitter ist oder nur in Folge der Beimengung des Bitterstoffes werden folgende Versuche angestellt.

1. 20 Gr. des Harzes, in Spir. 95% gelöst, werden in Wasser ausgegossen; der Alkohol im Wasserbade verjagt, das ausgeschiedene Harz wieder mit Spir. 95% aufgenommen und mit Wasser ausgefällt und diese Operation acht Mal wiederholt. Das Harz wurde in dieser Weise compacter, blieb jedoch nach wie vor intensiv bitter, Eine Entbindung ist auf diese Weise absolut nicht zu erreichen, und ich muß also Etti's und anderer Chemiker Aussprüche widersprechen.

2. 80 Gr. fein zerschnittenen Saazer Hopfens wurden mit 800 Kcm. Wasser während zweier Tage digerirt, dann ausgepreßt und mit dem Rückstande dieselbe Operation während langer Zeit ununterbrochen fortgesetzt. Als Maßstab für das Verschwinden der in Wasser löslichen Bestandtheile wurde in dem Auszug jedesmal mit einem Tropfen Eisenchloridlösung auf etwa noch anwesenden Gerbstoff reagirt.

Nach 25maliger Operation war noch immer eine deutliche Gerbstoffreaction wahrzunehmen. Durch kaltes Wasser ist also die doch leicht lösliche Gerbsäure aus dem Hopfen nicht vollständig zu entfernen. Etti (XXXIX) hat dieselbe Erfahrung beim Hopfen gemacht. Lipourtz, Neubauer und Wolff machten sie bei dem Gerbstoff der Eichenrinde. Was die Bitterkeit anbelangt, so hatte nach Allem diesen die Tinctur noch einen stark bitteren Geschmack. Der Hopfen (welcher fast allen Zusammenhang verloren und zu einer faserigen Masse geworden war) wurde jetzt getrocknet und mit destillirtem Wasser stundenlang ausgekocht. In dem Absude trat erst eine relativ starke Eisen-Gerbstoffreaction auf, welche jedoch in stetiger Abnahme begriffen war und in der zehnten Abkochung fast gänzlich verschwand. Hiermit habe ich diese Verarbeitung abgeschlossen. Der wieder getrocknete Hopfen wurde mit Alkohol ausgekocht; Ausbeute an alkoh.-Extr. 5.37 %, während die Menge des ursprünglichen alkoholischen Extractes dieses Hopfens 27.3% betrug. Die alkoholische Flüssigkeit war grünlich,

und ließ beim Erkalten viel Hopfenwachs ausfallen, sie reagirte sauer und, — was die Hauptsache ist — schmeckte nur sehr wenig bitter, verursachte aber ein unangenehmes Kratzen in der Kehle.

Somit kann ich die Summe von Hopfenharz nicht als so wichtig für die Brauerei betrachten, wie dies gewöhnlich behauptet ward. Sievert hält den Hopfen für um so besser, je mehr Harz er enthält, und zur Beurtheilung der Qualität hält er als das beste Mittel, einfach die Menge des ätherischen Extractes zu bestimmen. Die normale Menge erachtet er bei gutem Hopfen 20%. Sie ist offenbar zu hoch angeschlagen. Saazer Hopfen, eine anerkannt vortreffliche Sorte enthält jedoch weniger Harz als minderwerthiger, oberösterreichischer Hopfen.

Auch Habich sucht den Werth des Hopfens vornehmlich in dessen Gehalt an „Harz". Auf ihn stützt sich Weiß, der als Maßstab bei Hopfenwerthbestimmungen die Menge des alkoholischen Extractes vorgeschlagen hat.

Vielmehr sehe ich einen Theil des Harzes für das indifferente Lösungsmittel der wichtigen Hopfenbestandtheile an, und liegt gerade in dem hohen Gesammt-Harzgehalt die außerordentliche Schwierigkeit, zu einer völligen Trennung und deshalb zu einer genauen chemischen Kenntniß des Hopfens zu gelangen.

Die von Hayduck angegebene antiseptische Wirkung des Harzes muß man ganz auf den bitteren Theil des Complexes zurückbringen. Mein gereinigtes, in Petroläther unlösliches Hopfenharz zeigte die größte Neigung zur Schimmelbildung und war auch nicht im Stande, eine Flüssigkeit vor Fäulniß zu schützen.

Man versteht aber oft in der Brauerei unter „Hopfenharz" das bittere Complex, aus werthvollem Brauerstoff und werthlosem (nach meiner Erfahrung) Harz. In diesem Sinne wird wohl Alles aufgefaßt werden müssen, was man über die Löslichkeitsverhältnisse des Hopfenharzes in den Lehrbüchern findet. Man sagt: das Harz löst sich in gerbsäure-, salz-, gummi- und in zuckerhaltigen Flüssigkeiten; auch das ätherische Oel löst dasselbe, und so hat man alle diese Stoffe als „Lösungsvermittler" betrachtet, die uns durch ihre Anwesenheit das Vorkommen des bitteren Hopfenharzes im Biere bedingen. Balling z. B. nimmt an, das ätherische Oel führe das Harz, resp. dessen Bitterstoff in Lösung; fehle dasselbe, so scheide sich das Harz bei der ersten Gährung fast vollständig aus.

Ich erachte dies für unrichtig; aus entöltem Hopfen bekam ich eine ebenso bittere Lösung als aus gewöhnlichem Hopfen, ich konnte keinerlei Unterschiede bemerken. Natürlich will ich damit nicht den Werth des ätherischen Oeles an sich bezweifeln, nur diese Bedeutung, ihm von Balling beigelegt, verwerfe ich und aus eben demselben Grund das ganz abweichende Urtheil Habich's, der das Oel für schädlich hält, da später das Harz, durch Verdunstung des Oeles bei der Gährung und Lagerung, seines Lösungsmittels beraubt, in feinen Partikelchen sich ausscheidend, Veranlassung gibt zur Biertrübung und zu einem nachhaltig bitteren Geschmack.

Nach Habich ist nämlich nur der von Glycose gelöste und mit dieser verbundene Antheil des Hopfenharzes wirksam. Zerfällt nun bei der Gährung die Glycose der Bierwürze, so scheidet sich das Hopfenharz aus, einmal weil ihm dadurch sein Lösungsmittel, der Zucker entzogen wird, ferner aber wegen der sich entwickelnden Kohlensäure. Er denkt sich durch diesen Vorgang die Hefezellen gewissermaßen mit Harz „überfirnißt" und also deren Thätigkeit allmälig herabgestimmt. Weiß, l. c. p. 99—101.

Habich also meinte: das Hopfenharz löst sich in Glycose und scheidet sich beim Einleiten von Kohlensäure wieder aus: Ich habe dies bei einer speciellen Untersuchung nicht bestätigt gefunden. Eine concentrirte Glycoselösung übt keine besondere Wirkung auf Hopfenharz aus; natürlich löst sich der Bitterstoff, aber dies geschieht

ebenso gut, wenn man mit reinem Wasser auskocht. Ich ließ zu einer siedenden Glycoselösung von 5 % tropfenweise eine alkoholische Harzlösung fließen, concentrirte dann stark, verdünnte mit heißem Wasser, concentrirte abermals und filtrirte schließlich die stark bittere gelbe Glycoselösung durch Papier. In ihr gab Kohlensäure auch keine Spur einer Harzausscheidung, die Bitterkeit war nur von dem in Lösung gegangenen Bitterstoffe herrührend. Auch Ott hat Versuche angestellt zur Beleuchtung der Frage, ob die Löslichkeit von Hopfenharz in Wasser durch Zucker vermittelt wird. Er fand bei der Gährung nur unbedeutende Unterschiede. (Ott, Zeitschr. f. d. ges. Brauw., 1880, S. 201. — Dingler's polytechn. Journ., CCXXXVIII, S. 478.)

Verhalten des ursprünglichen Hopfenharzes bei hohen Temperaturen.

35 Gr. Harz wurden in ein Destillirkölbchen gebracht, im Oelbade erwärmt, und im CO_2-Strome destillirt. Zuerst destillirt ein wenig Alkohol über, im Harze bei seiner Verarbeitung zurückgeblieben, dann entweicht bei 100 bis 110° das noch anwesende Wasser. Sodann kann man ruhig bis auf ungefähr 170° fort-erwärmen, bei welcher Temperatur die Masse anfängt, tüchtig zu kochen, und ein hellgelbes, sauerreagirendes, penetrant riechendes Oel überdestillirt, leichter als H_2O, dessen Elementar-Analyse ergab C = 60.8 H = 10.2 (Analyse des rohen Destillats).

Als bei dieser Temperatur nichts mehr überging, wurde die Erwärmung fortgesetzt und schließlich das Harz längere Zeit auf 250° C erwärmt im kräftigen CO_2-Strome. Die gesammelten Destillate wurden vorläufig fractionirt, ein Theil ging bei ungefähr 150°, ein größerer zwischen 150—175° C über. Beide waren nun farblose Flüssigkeiten leichter als Wasser, darin unlöslich, leicht löslich in Spiritus dilutus. Der zwischen 100—150° übergehende Theil verursachte heftige Gehirnhyperämie, in dem zwischen 150 und 175° übergehendem Theile war der Baldriansäuregeruch vorherrschend. Beim Kochen mit Kali wurde der Geruch bei beiden lieblich pelargoniumähnlich. Ein Theil des so rectificirten Oeles kocht schon bei 90°, es ist eine farblose, durchdringend ätherisch riechende Flüssigkeit, ganz so, wie Personne, der es als Valeraldehyd deutete, angibt.

Das Hopfenharz welches nach Abspaltung dieser flüchtigen Bestandtheile zurückblieb, hatte eine braunschwarze Farbe, bitteren Geschmack, ist in kochendem Wasser haltbar, jedoch bei gewöhnlicher Temperatur bröckelig und ohne Zusammenhang, unlöslich in Ammon und Kali, theilweise löslich in Alkohol, ganz löslich in Aether. Man vergl. S. 38 (Elementar-Analyse VIII.).

Das „Oel" auf diese Weise aus „Harz" destillirt, wurde durch Destillation über KOH-Solution gereinigt und der Elementar-Analyse unterworfen.

0.1273 Gr. lieferten 0.1359 Gr. H_2O und 0.3133 Gr. CO_2,

also: C = 67.12
H = 11.86
O = 21.02 (Differ.)

Obwohl durch diese Zahlen nicht das Valeraldehyd angezeigt ist, Valeraldehyd C = 69.65, H = 11.63, so ist doch bewiesen, daß im Hopfen, unabhängig vom ätherischen Oel, eine flüchtige Substanz vorkommt, welche rasch in Valeriansäure übergeht, wie es der oben genannte Körper factisch thut. Ob dies „Valerol" präexistirt oder Zersetzungsproduct ist, habe ich ich nicht ermittelt, das ganze Betragen des Körpers (und auch die bekannten Thatsachen bei alterndem Hopfen) sprechen für die letzte Annahme.

Schließlich hebe ich noch hervor, daß im „Hopfenharz" nebenbei auch hartnäckig festgehaltenes Oel in bedeutender Menge vorkommt.

Elementar-Analysen der Harze. (Vergl. S. 23 ff.)

I. Hopfenharz, der in NH_3 lösliche Antheil:

0.3044 Gr. lieferten 0.2277 Gr. H_2O und 0.7619 Gr. CO_2.

also: C = 68.28 %
H = 8.31 „
O = 23.41 (Differ.)

II. Hopfenharz, der in NH_3 unlösl. Antheil:

0.4150 Gr. lieferten 0.3195 Gr. H_2O und 1.0713 Gr. CO_2.

also: C = 70.40 %
H = 8.55 „
O = 21.05 „ (Differ.)

III. In Petroläther unlöslicher Theil des „gelösten" Harzes. (Man vergleiche S. 1):

0.2469 Gr. lieferten 0.1715 Gr. H_2O und 0.5899 CO_2.

also: C = 65.17
H = 7.72
O = 27.11 (Differ.)

IV. Cu-Verbindung (in Petroläther löslich) des bitteren Harzes:

0.4266 Gr. lieferten 0.3184 Gr. H_2O und 1.0404 Gr. CO_2.

also: C = 66.51 %
H = 8.29 „
und ein Gehalt CuO = 7.58 „

Der unter II genannte Körper stimmt in Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt überein mit Lermer's Hopfenbittersäure. Lermer fand:

1. C = 61.42, H = 7.48, CuO = 12.50
2. „ = 60.96, „ = 7.10, „ = 12.90

also für den freien Bitterstoff:

C = 68.64, 68.82
H = 8.42, 8.02

Lermer's Formel CuO, C_{32} H_{25} O_7 (resp. C_{32} H_{50} O_7) stimmt aber mit seinen Elementar-Analysen nicht genügend überein.

Verhalten des Hopfenharzes gegenüber Petroläther.

Das ursprüngliche Hopfenharz wurde im Januar 1887 (Temp. — 5°) zu einem sehr feinen Pulver zerrieben und eine Probe davon völlig mit Petroläther extrahirt. Von 3.2 Gr. lösten sich 1.985 Gr. und blieben 1.215 Gr. ungelöst zurück.

Der lösliche Antheil war ein rothbraunes Extract, dessen Lösung in Alkohol hellgelb gefärbt war.

Auf die Zunge gebracht, tritt der intensiv bittere Geschmack direct hervor. Auch die Lösung in Wasser (es löst sich wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser) ist sehr bitter, so auch die weiße Emulsion, welche aus seiner alkoholischen Lösung und Wasser entsteht. Dieser Theil löst sich völlig in Na_2CO_3 Lösung auf. Mit $CuSO_4$ entsteht ein grüner Niederschlag, der in Aether löslich ist. Die klare wässerige Lösung wird durch einen Tropfen Schwefelsäure stark trübe, die Trübung verschwindet, wenn man mit Aether schüttelt.

Der unlösliche Antheil bildet ein braunes Pulver, die alkoholische Lösung ist orangebraun. Er ist bitter, aber sehr wenig im Vergleich mit dem löslichen Theil. Die Emulsion ist bräunlich, die wässerige Lösung hochgelb, mit H_2SO_4 nur geringe Trübung, nur theilweise ist dieser Antheil in Na_2CO_3 Lösung löslich. Die Cu-Verbindung ist in Aether unlöslich.

Das ursprüngliche Harz erscheint also als ein gelbes bitteres Weichharz, von harzglycosidischer Natur, und ein festes braunrothes, wenig bitteres Harz. In Petroläther löst sich das erstere leicht, das letztere viel schwieriger auf, aber eine Trennung läßt sich nicht auf diese Art ausführen.

Der lösliche Antheil bleibt noch immer ein Gemisch, auch läßt er keine Krystallbildung wahrnehmen.

Verhalten des „Hopfenmehles" gegenüber Petroläther.

4 Gr. reines „Hopfenmehl" wurden mit leicht siedendem Petroläther (S. P. 50°) bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt und gaben 1.175 Gr. = 27.94% eines gelben, sehr aromatischen, stark bitteren Extractes, in Alkohol löslich (mit Ausscheidung von 0.014 Gr. Hopfenwachs). Dieses Extract setzte aber ebenso wenig wie das Harzextract Krystalle des Bitterstoffs aus. Das so ausgezogene „Hopfenmehl" (zuvor mit Sand fein zerrieben) lieferte beim Auskochen mit Petroläther noch 1.172 Gr. = 29.30% bitteres Extract, also im Ganzen 57.24% Petrolätherextract.

Nun gab das „Hopfenmehl" schließlich noch 0.501 Gr. = 12.5% Alkoh. Extract, dies war verhältnißmäßig wenig bitter, aber stark gelb gefärbt und färbend.

Ich habe wiederholt, und mit Petroleum-Aether von sehr verschiedenem Siedepunkt versucht, nach Bungener's Angaben einen krystallinischen Bitterstoff zu bekommen, aber ohne Resultat. Wohl muß ich dem beistimmen, daß „Ligroin" ein gutes Lösungsmittel bei Hopfenmehl-Analysen ist, kann aber seinen Consequenzen über das bittere Princip des Hopfens nicht beistimmen. Auch seine Kritik der Ißleib'schen Untersuchung ist ungerecht, da wirklich im Hopfen ein in Wasser löslicher Bitterstoff vorkommt.

Das ätherische Hopfenöl.

Das Hopfenöl ist von bräunlich-gelber Farbe; sein Geschmack angenehm prickelnd, auch bitter, sein Geruch nach frischem Hopfen ist so intensiv, daß es noch in großer Verdünnung sein liebliches Bouquet wahrnehmen läßt, auch tagelang an den Kleidern haftet, wenn man ein Tröpfchen darauf giebt.

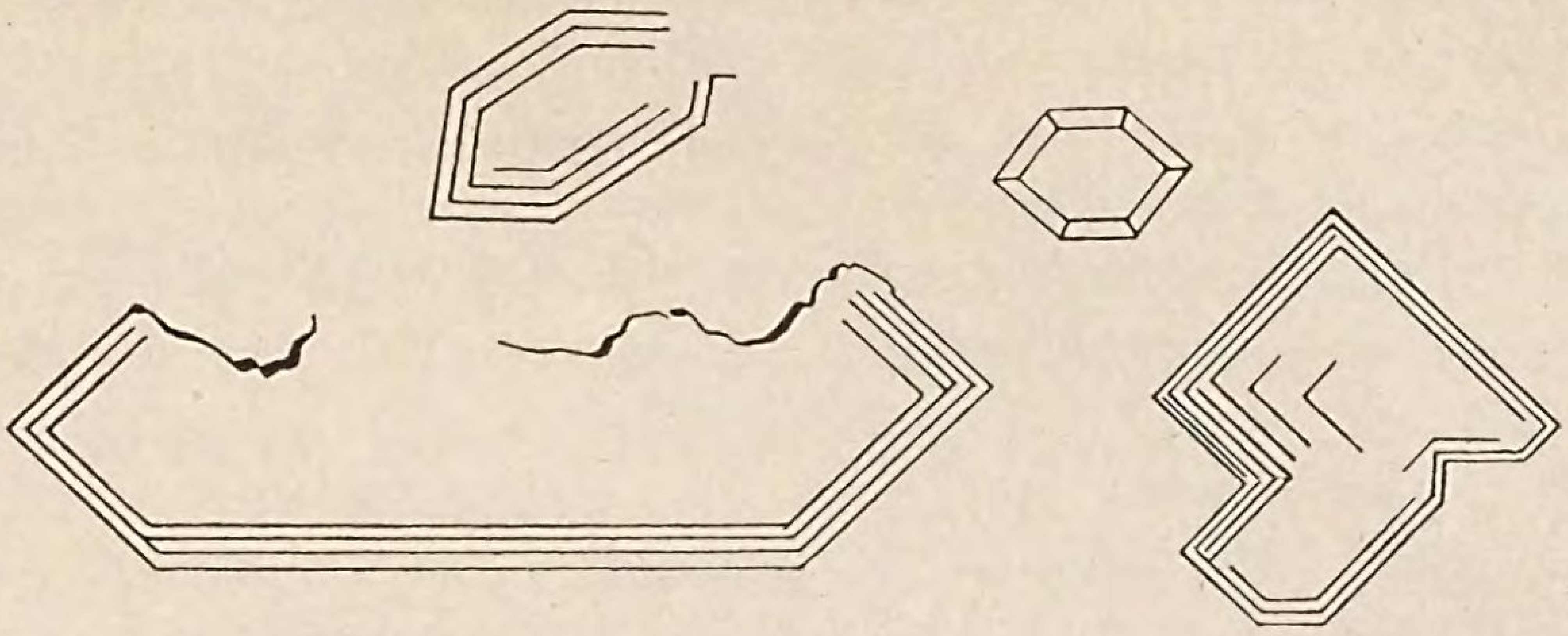
Es reagirt kaum sauer und verharzt an der Luft schnell. Sein specifisches Gewicht, mit der Westphal'schen Waage bestimmt, beträgt 0.8972.

Was seine Wirkung auf dem thierischen Organismus anbelangt, scheint es nicht giftiger wie andere ätherische Oele zu sein, d. h., man bemerkt bei Verabreichung kleiner Dosen keine toxischen Erscheinungen, diese treten erst auf, wenn man mit großen Quantitäten experimentirt.

Ein Frosch erhielt 4 Tropfen ohne nachtheilige Wirkung, das Thier reagirte auf den örtlichen Reiz und versuchte durch Brechbewegungen das Oel fortzuschaffen, wenn man dieses mit einem Glasstabe auf den hinteren Theil der Zunge bringt. Ebensowenig traten Vergiftungssymptome bei einer Ratte auf, welche 10 Tropfen, und einem Kaninchen, welchem 1.5 Gr. subcutan applicirt waren. Ich will hier noch bemerken, daß hauptsächlich die flüchtigsten Antheile des Hopfenöls eine gefäßerweiternde Wirkung auszuüben scheinen, wenigstens bemerkt man beim Einathmen des Oeles, ähnlich wie beim Amylum nitrosum eine zeitweilige Hyperämie.

Das Hopfenöl verhält sich gegen Reagentien folgendermaßen: Schwefelsäure färbt rothbraun, Salpetersäure rothviolett, Bromchloroform rothbraun, ebenso alkoholische Ferridchloridlösung. Jod wird gelöst ohne Detonation — Alle diese Reactionen haben aber nichts Besonderes.

Pikrinsäure löst gleichfalls sich im Oele und bildet damit allmälig prachtvolle, durchsichtige Krystalle des rhombischen Systemes.



Chromsäure und alkoholische Bleizuckerlösung verhalten sich indifferent; mit ammoniakalischer Silberlösung findet insoweit eine geringe Reduction statt, daß das Oel dickflüssig und dunkler gefärbt wird, jedoch ohne Silberausscheidung.

Das Oel wurde im H-Strome fractionirt. Bei 130° geht eine geringe Quantität farblosen, herrlich duftenden Oeles über, bei 170° noch ein farbloser Antheil, jedoch die Hauptmasse geht erst bei 230—240° über als schwach gelbliches, angenehm riechendes Oel, S. G. = 0.899; zwischen 240° und 270° geht ein hellgrünes, dickflüssiges Oel über, indem ein braunschwarzes Harz zurückbleibt. Das spec. Gew. des rectificirten Hopfenöles beträgt 0.899.

Ein Theil des rohen Oeles wurde mit 10% KOH destillirt. Der größte Antheil geht leicht als farbloses angenehm (etwa nach Pelargonium) riechendes Oel über. Es bleibt, wenn man so lange destillirt hat, bis kein Oel mehr übergeht, im Kolben eine dunkelbraune, fast geruchlose Emulsion zurück. Uebersättigt man dann mit HCl, so scheidet sich alles zurückgehaltene Oel (theilweise verharzt) braun und dickflüssig ab, dem jedoch der angenehme Geruch des frischen Hopfens gänzlich abgeht. Sein Gehalt ist $^1/_6$ des gewöhnlichen Hopfenöles, bei rectificirtem Oele noch viel weniger, und seine Bedeutung (entgegen der Mulder'schen Angabe) eine verschwindend geringe.

Elementar-Analysen der ätherischen Oele.

I. Hopfenöl, Fraktion 130° C.

1. 0.1778 Gr. lieferten 0.1779 Gr. H_2O und 0.4898 Gr. CO_2.

also: C = 75.13
H = 11.12
O = 13.75 Differ.)

2. 0.1707 Gr. lieferten 0.1679 Gr. H_2O (CO_2. verloren.)

also: C = —.—
H = 10.93

II. Hopfenöl, Fraction 240° C.

1. 0.2150 Gr. lieferten 0.2204 Gr. H_2O und 0.6401 Gr. CO_2.

also: C = 81.19
H = 11.39
O = 7.42 (Diff.)

2. 0.2196 Gr. lieferten 0.2216 Gr. H_2O und 0.6487 Gr. CO_2.

also: C = 80.56
H = 11.22
O = 8.22 (Diff.)

III. Hopfenöl, Fraction 270° C.

0.1736 Gr. lieferten 0.1686 Gr. H_2O und 0.5033 Gr. CO_2

also: C = 79.05
H = 10.79
O = 10.16 (Diff.)

VI. Hopfenöl, leicht flüssig

0.1906 Gr. lieferten 0.2025 Gr. H_2O und 0.5983 Gr. CO_2

also: C = 85.61
H = 11.80
O = 2.59 (Diff.)

V. Hopfenöl, leicht flüssig, mit P_2O_5 getrocknet.

0.1552 Gr. lieferten 0.1579 Gr. H_2O und 0.5043 Gr. CO_2.

also: C = 88.58
H = 11.30
O = 9.12 (Diff.)

VI. Hopfenöl, Fract. 240 °C, über KOH-Solution destillirt.

0.1609 Gr. lieferten 0.1721 Gr. H_2O und 0.4910 Gr. CO_2.

also: C = 83.22
H = 11.82
O = 4.96 (Diff.)

VII. Hopfenöl, Fract. 240 °C, von KOH-Solution zurückgehalten.

Man vergleiche Seite 37.

0.1542 Gr. lieferten 0.1465 Gr. H_2O und 0.4332 Gr. CO_2.

also: C = 76.62
H = 10.56
O = 12.82 (Diff.)

VIII. Nicht flüssige Partie, durch Verharzung des Hopfenöls entstanden, und bei Destillation des rohen Oels zurückbleibend.

0.3454 Gr. lieferten 0.2595 Gr. H_2O und 1.0079 Gr. CO_2.

also: C = 79.57
H = 8.35
O = 12.08 (Diff.)

Zu der unter V genannten Analyse muß ich noch bemerken, daß P_2O_5 in der Kälte zugefügt wurde. Es fand keine Erwärmung, überhaupt keine intensive Einwirkung statt. Das P_2O_5 färbte sich bräunlich und ballte zusammen. Das Arom des Oeles blieb wie zuvor herrlich duftend, auch hatte das Oel nichts von seiner Dünnflüssigkeit eingebüßt.

Im Hopfenöl ist also ein sauerstoffhaltiges Oel, und ein sauerstofffreies vorhanden, wie es ältere Untersucher angeben. Die Hauptmenge durch Destillation bei 230—240° erhalten, ist ein Gemisch beider Oele. Das sauerstofffreie Oel, Terpen der Formel $C_{10}H_{16}$ oder besser $C_n H_{2n-4}$ verlangt aber einen etwas höheren H-Gehalt als bei der Analyse V aufgefunden wurde ($C_{10}H_{16}$: C = 88.23, H = 11.77.)

Ein Hydrat des Terpens, von der Formel ($8\ C_{10}H_{16} + 5\ H_2O$) erfordert C = 81.49, H = 11.72. (Siehe Elem.-Analysen II.)

Zur Untersuchung des Hopfens auf Alkaloide und Bitterstoff.

Bevor ich aus den beiden Methoden, für die Auffsuchung obengenannter Körper allgemein in Anwendung gezogen, nämlich die von Stas-Otto und die von Dragendorff, eine Wahl traf, wollte ich durch einen Vorversuch klarstellen, welcher Gang für meinen Zweck am meisten geeignet schien. 100 Gr. Hopfen also nach beiden Methoden untersucht.

Methode Stas-Otto:

In den Aether wanderte aus saurer Lösung eine hellbraune, harzige, intensiv bittere Masse über mit aromatischem Geruche, in Wasser besonders bei sanfter Erwärmung zum Theil zu einer strohgelben Flüssigkeit löslich, von schwach saurer Reaction, welche sehr bitter und zugleich adstringirend schmeckt, sich mit $Fe_2 Cl_6$ dunkelgrün färbt, mit Bleiessig einen weißen Niederschlag giebt und bei Erwärmung durch verdünnte Säuren leicht gespalten wird unter Auftreten einer starken Trübung und Abscheidung eines harzigen Sedimentes. Das Gewicht des in Wasser löslichen Theiles dieser Ausschüttelung beträgt 768 Mgr. = 0.77 % des Hopfens. In der Aetherausschüttelung aus alkalischer Lösung fand ich Spuren eines festen Körpers, welcher mit einigen allgemeinen Alkaloidreagentien Niederschläge giebt. In dem Aether hatten sich, besonders an dem Rande des Glasschälchens zahllose mikroskopische Krystallnädelchen abgeschieden, deren Natur ich leider nicht ermitteln konnte.

Methode Dragendorff:

Petroleumäther nimmt aus dem mit $H_2 SO_4$ angesäuerten Wasser erhaltenen Hopfenauszuge nur wenig des Bitterstoffes auf. Er ist also ein schlechtes Ausschüttelungsmittel für den Bitterstoff im Hopfen (resp. im Biere) entgegen der Meinung von Griessmayer, der zur Bestimmung der Hopfenbestandtheile im Biere diese Flüssigkeit in Vorschlag brachte. (Ber. der D. Ch. G. 1878 (XI.) S. 292). Benzol nimmt eine amorphe, braune, bittere, jedoch nicht alkaloidische Masse auf, Chloroform ebenso, jedoch in größerer Quantität.

Aus ammoniakalischer Lösung nahm Petroleumäther die flüchtigen Hopfenbestandtheile (Alkaloid und Trimethylamin) auf.

Benzol hinterließ ebenso wenig wie Chloroform einen alkaloidischen Rest.

Amylalkohol jedoch einen Rest, welcher in angesäuertem Wasser aufgenommen, mit einigen Reagentien schwere Niederschläge gab, so mit Bleizucker, Tannin und Phosphormolybdänsäure.

Was mich zu dem Entschluß brachte, nicht diese Methode (Dragendorff'sche) zu wählen, war hauptsächlich das lästige Gelatiniren der ammoniakalischen Ausschüttelungen mit Benzol und Chloroform. Die bekannten Kunstgriffe, dieses auf ein Minimum zu beschränken, fordern ja doch noch immerhin einen gewissen Aufwand an Zeit und — führen nur unvollkommen zum Ziel.

Zur Isolirung des Hopfenbitters durch Thierkohle.

Der in Wasser lösliche Theil der Aetherausschüttelung des sauren Hopfenauszuges (Methode Stas-Otto) wurde mit gereinigter, frisch ausgeglühter Thierkohle digerirt. Nach 48 Stunden zeigte sich die Flüssigkeit noch stark bitter (entgegen Ißleib); die Entbitterung durch Kohle ist also, wenigstens in dieser Zeit, nur unvollkommen. Von 768 Mgr. waren 432 durch Kohle aufgenommen. Nach Auskochen der Kohle mit Alkohol resultirte eine hellgelbe, intensiv bittere Flüssigkeit, welche nach Verdunstung des Alkohols ein Extract hinterlies, das sich vollständig, nur sehr langsam, in Wasser wieder löste. Nach Ausschüttelung mit Aether blieb im Wasser ein großer Theil des gelben Farbstoffes zurück, sowie ein adstringirender Bestandtheil, der mit $Fe_2 Cl_6$ dunkelgrün, mit Pb. acetic. einen weißen gelatinösen Niederschlag gibt und mit Ammon sich dunkelgelb färbt. Der gereinigte Bitterstoff ist schwach gelblich, gummiartig weich, war jedoch noch nicht ganz gerbstofffrei. Mit wenig Wasser sanft erwärmt, treibt

er auf demselben wie klare hellgelbe Oeltröpfchen, in mehr Wasser löst er sich gänzlich auf. Es waren nun jedoch von den 432 Mgr. nur 56 Mgr. reiner Bitterstoff übrig, also kaum 0.06 % des Hopfens.

Mit Rücksicht auf die große Wichtigkeit des Hopfenstoffes und zur näheren Untersuchung auf Alkaloide, habe ich außer dem systematischen Gange noch eine besondere Quantität Hopfens hierauf verarbeitet. 15 Kg. ungeschwefelten, wenig gepreßten Hopfens französischer Herkunft (Côte d'or) 1886er Ernte wurden (je ein Viertel) in einem großen Extrahircylinder von circa 40 L. Inhalt während mehrerer Stunden auf 50 bis 60° gehalten. Hierauf wurde die Infusion abgelassen, der Hopfen ausgepreßt. Der Auszug hatte eine braune Farbe, schmeckte gewürzhaft, stark bitter und war milchig trübe. Er wurde geklärt mit Gelatine, wozu 325 Gramm verwendet wurden. Die geklärte Flüssigkeit war rothbraun; sie wurde nun mit frisch ausgeglühter, gereinigter Thierkohle (30 Gr. pro Liter) im Wasserbade bei 60° während 24 Stunden digerirt. Sodann wurde abgegossen, die Kohle abgespült und unter Alkohol aufbewahrt.

Inzwischen war der Hopfen in gleicher Weise mit ½ % Schwefelsäure ausgezogen; der saure Auszug wurde zusammen mit dem durch Leim und Kohle gereinigten, ersten Auszuge auf Alkaloide verarbeitet. So schnell wie möglich wurde bei 50—60° eingedampft und durch allmälige Hinzufügung von Barymcarbonat der Ueberschuß an Schwefelsäure fortgenommen. Als die Concentration bis auf circa 5 L. vorgeschritten war, wurde das Barytsulfat durch Decanthation entfernt und 3 L. Spiritus 95 % hinzugefügt. Der reichliche Niederschlag von Pflanzenschleim, Eiweiß und Salzen wurde abfiltrirt und das Filtrat in eine Abdampfschale gegossen, welche durch einen Kautschukverschluß luftdicht verbunden war mit einer übergestülpten durchbohrten Glasglocke, in deren Oeffnung ein Thermometer und Gasleitungsrohr eingesetzt wurden. Die Glasglocke hatte innen einen angeschweiften Rand, welcher an einer Stelle durchbohrt war und nach außen mit einem Kautschukrohr in ein theilweise mit Wasser gefülltes Gefäß ausmündete. Die ganze Vorrichtung ist den Pharmaceuten wohl bekannt, da sie zur Darstellung leicht zersetzbarer Extracte verwandt wird. Die Flüssigkeit wurde auf circa 60° gehalten und ein kräftiger Strom Kohlensäure durchgeleitet. Der abdestillirende Alkohol wurde in einer Kühlvorrichtung gesammelt. Die Reaction des Alkohols wurde bald alkalisch, sodaß auch unter dieser Fürsorge Dissociation der flüchtigen Bestandtheile (wohl der Amine) stattfindet. Nachdem das Hopfenextract in dieser Weise zum dünnen Syrup gebracht war, wurde zuerst mit 3 Volumina Weingeist 95 %, sodann nochmals mit 3 Vol. die Reinigung fortgesetzt. Nach Abdestillation des Alkohols resultirte endlich circa ½ L. Syrup von hellgelber Farbe, bittersäuerlichen Geschmackes. Dieser wurde mit 1 L. Aether ausgeschüttelt, der Aether von der Ausschüttelung abdestillirt und noch einige Male dieser Proceß wiederholt. An ätherischem Extracte blieben circa 35 Gramm zurück. Es war von rother Farbe und bitterem Geschmacke.

Das Hopfenextract wurde nun mit Kali alkalisch gemacht und wiederholt mit 1 L. Aether ausgeschüttelt. Es blieb nur ein geringer, kaum alkalisch reagirender Rest; das war also das Resultat einiger Wochen mühevollen Arbeitens — und eben in derselben Zeit brachten die Journale die eclatantesten Berichte über krystallinisches Hopfenalkaloid, und wurde dieser Körper in seinem chemischen Verhalten so genau beschrieben, daß man am allerwenigsten seine Existenz anzuweifeln wagte.

Nunmehr wurde die Behandlung fortgesetzt mit 800 Kcm. vorher gereinigtem Amylalkohol bei 70° C. Dabei machte ich die Erfahrung, daß der Amylalkohol eine Masse dunkelbrauner, harziger Körper aufnahm, welche im Aether unlöslich waren.

Ich hatte nun noch den durch Leim entstandenen Niederschlag und die zeitweilig aufgehobene Kohle näher zu untersuchen.

Es zeigte sich, daß im genannten Leim-Niederschlag jedenfalls kein Alkaloid anwesend war.

Die Kohle wurde mit Alkohol so lange ausgekocht, bis dieser nichts Bitteres mehr aufnahm. Der Rückstand nach Abdestillation des Alkohols war sauer reagirend, hatte bitteren, sauren und herben Geschmack und war harziger Natur. Mit Aether ausgeschüttelt bekam ich eine ziemlich große Menge des Hopfenbitterstoffes. Aus alkalischer Lösung wurde nur ein sehr unbedeutender Rest aufgenommen; dieser gab aber deutliche Fällungen mit Pikrinsäure, Mayer'scher Lösung und Gerbsäure, es war also wenigstens eine Spur Alkaloid anwesend.

Untersuchung der verschiedenen Ausschüttelungen:

1. Aus saurer Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Eine rothbraune harzige Masse 35 Gr., von denen sich 23 Gr. in Wasser lösten. Wenn die Lösung mit wenig Wasser stattfindet, bekommt man eine klare, syrupartige Flüssigkeit, mit mehr Wasser wird diese stark getrübt, um mit noch mehr Wasser wieder in Lösung zu gehen, welche Erscheinung in den Eigenschaften des Bitterstoffes ihre Erklärung findet. Die wässerige Lösung wurde mit Chloroform ausgeschüttelt — man muß dies sehr oft thun, ehe das Chloroform nichts mehr aufnimmt — aber die Trennung des Hopfengerbstoffes einerseits und des Hopfenbitterstoffes anderseits gelingt so vollkommen. Letzterer wandert in das Chloroform über und bleibt als intensiv bittere, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in warmem Wasser leichter und fast vollständig lösliche orangegelbe Masse zurück, welche mit Eisenchlorid nicht den mindesten grünschwarzen Niederschlag, sondern nur eine leichte rothbraune Trübung gibt (durch Bildung der — in Aether leicht löslichen — Eisenverbindung des Bitterstoffes. Alle Versuche, den Bitterstoff krystallinisch darzustellen, schlugen fehl. Nur die Cu-Verbindung ist undeutlich krystallinisch zu bekommen. Die schwach angesäuerte wässerige Lösung des so erhaltenen Hopfenbitters gibt keine Alkaloid-Reactionen, ist stickstofffrei, aber reagirt wohl auf Metallsalze. Bleizucker gibt einen weißen Niederschlag. (Vollständiger noch fällt Bleiessig. Ich hebe diese Fällbarkeit des Bitterstoffes noch deshalb hervor, weil von Ißleib besonders angegeben wurde, die wässerige Lösung des Bitterstoffes gab mit Bleizucker, Bleiessig und Gerbsäure nur eine Trübung, ohne daß eine deutliche Fällung erfolgte. Es ist dies nicht richtig. Bleiessig fällt vollständig, Tannin dagegen gibt gar keine Trübung. Hatte Ißleib recht, so war ja die ganze Analyse des Bieres auf fremde Bitterstoffe nach Dragendorff eine rein illusorische.) Mit Kupfersulfat entsteht ein blau-grüner Niederschlag; die ganze Flüssigkeit färbt sich schön grün. Die Metallverbindungen des Bitterstoffes sind in Aether löslich. Mit Alkalien wird die strohgelbe Hopfenbitterlösung orangeroth. Mit verdünnten Mineralsäuren erwärmt, findet unter Auftreten eines eigenthümlichen Geruches starke Trübung (und Abscheidung einer schwarz-braunen harzigen Masse) statt. Der Bitterstoff löst sich in den gebräuchlichen Mitteln leicht auf und ist allem Anscheine nach der Bitterstoff des Hopfens. Daß eine Entbitterung durch reducirende Körper stattfinden könnte, wie Leuchs angibt, habe ich nicht bestätigt gefunden. Ich habe eine wässerige Lösung des Bitterstoffes mit den gewöhnlichen Reducentia zusammengebracht und konnte stets nach Einmischung dieses Körpers den Bitterstoff durch Aether wieder unverändert ausschütteln.

Von besonderem Interesse ist die Reaction des Bitterstoffes mit Salpetersäure. In diesem Falle tritt eine schmutzig-rothe, bei Verdünnung mit Wasser gelbe und nach Uebersättigung mit Kali oder Ammon schön orange Farbe auf. Diese Reaction,

für die Toxicologie nicht ohne Bedeutung, habe ich später ausführlicher beschrieben. Nach Eintrocknen bis zum constanten Gewicht bei 55° im Wasserstoffstrome wurden 14.8 Gr. des Bitterstoffes erhalten.

Elementar-Analysen des Hopfenbitters:

I. 0.3777 Gr. lieferten 0.2551 Gr. H_2O und 0.8469 Gr. CO_2, also 61.18 C und 7.50 H.

II. 0.2213 Gr. lieferten 0.1496 Gr. H_2O und 0.4969 Gr. CO_2, also 61.24 C und 7.52 H.

Berechnet für die Formel — — — — —

	Gefunden I	Gefunden II
C . .	61.18	61.24
H . .	7.50	7.52
O (Differ.) .	(31.32)	(31.24)

(Man vergl. Anm. 10.)

Es ist dies fast $^1/_{10}$ % des Hopfens. Ich habe schon früher bemerkt, daß eine quantitative Bestimmung dieses Körpers zur Zeit nicht wohl ausführbar ist, doch habe ich, trotzdem der Bitterstoff nur theilweise anwesend war, hier doch eine 20mal größere Quantität gefunden, als Ißleib erhielt und auf seine Autorität hin in den Lehrbüchern angegeben wird. Die größeste Ausbeute an reinem Bitterstoff, welche ich so aus Hopfen bekommen habe, ist 0.4%.

Im Wasser war nach der Behandlung mit Chloroform, der Hopfengerbstoff und das Hopfenroth anwesend. Zur Isolirung des Gerbstoffes wurde reiner Essigäther angewandt. Dieser läßt den Zweck vollkommen erreichen. Die erste Ausschüttelung war braunroth, vom Hopfenroth (Phlobaphen) herrührend, die folgenden waren hellbraun in abnehmender Intensität und lieferten den Gerbstoff. Die völlig von letzterem befreite wässerige Flüssigkeit hinterließ ein braunes Extract, welches an der Luft rasch dunkler wurde und mit Eisenchlorid nur einen braunschwarzen Niederschlag gab.

Was in Aether aus saurer Lösung übergegangen und unlöslich in kaltem Wasser war (12 Gramm) zeigte sich bald als nur unwesentlich verschieden vom ersten Theil denn es stellte sich heraus, daß von diesem „Harz“ noch ein beträchtlicher Antheil in warmem Wasser sich löste, welcher Antheil sich als Bitterstoff documentirte. Es liegt eben ein Gemisch von Bitterstoff und Harz vor, wie es die älteren Forscher oft in Händen gehabt haben. Will man nämlich die Trennung durch kaltes Wasser versuchen, so geht nur ein kleiner Theil des Bitterstoffes in Lösung, und mit kochendem Wasser wird derselbe theilweise in eine dunkel gefärbte, an sich unlösliche Modification verwandelt. Ich habe die Untersuchung blos darauf hin gestellt, das vorliegende Gemenge mit lauwarmem Wasser wiederholt auszukneten und zu digeriren, und in dieser Weise einen Theil des Bitterstoffes weggenommen. Was zurückblieb, war ein wenig Hopfenharz, welches in geringer Quantität auch in anscheinend klaren Lösungen sich vorfindet.

2. Aus saurer Lösung mit Amylalkohol ausgeschüttelt.

Es sei hier bemerkt, daß ich immer nur mit Amylalkohol gearbeitet habe, welcher erst mit verdünnter Salzsäure wiederholt geschüttelt, dann im Destillirapparate ohne jede Kautschukverbindung rectificirt war.

Die Menge dieser Ausschüttelung betrug 44 Gramm, von denen 33.6 Gr. in Wasser löslich waren. Noch anwesende Reste des Bitterstoffes wurden mit Aether fortgeschafft. Das Amylalkoholextract war gerbstofffrei. Ein Pröbchen entwickelte

mit Kali den eigenthümlichen Geruch der flüchtigen Hopfenbase. Es mag sonderbar erscheinen, daß das flüchtige Alkaloid sich gänzlich an dieser Stelle vorfand; ich theile jedoch nur mit, was die Untersuchung ergab. Die Extractlösung wurde alkalisch gemacht und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether, durch Calciumchlorid entwässert, wurde vorsichtig abdestillirt und hinterließ einen stark alkalischen Rest von gelbbrauner Farbe und penetrantem Geruch. Er wurde im Wasserstoffstrom destillirt. Das stark alkalische Destillat gab folgende Reactionen: Mit Gerbsäure, Bleizucker und Mayer'scher Lösung: starke Niederschläge, mit Pikrinsäure Trübung, mit Salpetersäure orangerothe Färbung.

Die Hauptmasse des Amylalkoholextractes ist eine schwarzbraune Masse von intensiv bitterem Geschmacke. Auch der in Wasser unlöslich gemeinte Antheil löste sich doch in warmem Wasser und war nicht wesentlich verschieden. Eisenchlorid gab eine schwarzbraune Färbung, Bleizucker voluminösen Niederschlag. Die Masse hängt bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig zusammen und ist getrocknet zu einem braunen Pulver zerreiblich, in warmem Wasser jedoch weich und zähe. Sie löst sich leicht in Amylalkohol, Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol, sehr schwer in Aether und Petroläther. Ammon, Kali und kohlensaures Natron lösen den Stoff leicht auf, die Farbe der alkalischen Lösung ist hellbraun, nicht orange. Die hellgelbe wässerige Lösung schmeckt bitter, sie gibt mit Alkaloidreagentien und mit Metallsalzen Niederschläge und zeigte sich bei der Lasaig'sche Probe stickstoffhaltig, während der in Aether lösliche Bitterstoff stickstofffrei ist. Da Alles darauf hindeutete, daß ein Gemenge von Stoffen vorlag, und neben einem bitteren Stoff auch die verschiedenartigsten Oxydationsproducte der Gerbsäure u. s. w. anwesend schienen, habe ich auf verschiedenen Wegen eine Reinigung versucht, jedoch ohne Resultat. Es muß also weiteren Untersuchungen überlassen werden, hierauf näher zurückzukommen, nur möchte ich bemerken, daß ältere Forscher, welche oft von einem in Aether unlöslichen Bitterstoff reden, nicht so ganz und gar unrecht hatten. Denn obgleich dieses Amylalkoholextract nicht der eigentliche Bitterstoff des Hopfens ist, so kann man ihn doch nicht als werthlos bezeichnen. Auch in dieser Hinsicht verdient er also ein näheres Studium.

Ich komme jetzt zu den Ausschüttelungen des alkalisch gemachten Hopfenauszuges, der aber, obwohl er von 15 Kg. Hopfen herrührte, so unbedeutend war, daß schon von vornherein von einer eingehenden Untersuchung abgesehen werden mußte. Obgleich mit allgemeinen Alkaloidreagentien Niederschläge entstanden, so konnte doch kein krystallinischer Bestandtheil nachgewiesen werden. Sowohl von der Aether-, wie von der Amylalkoholausschüttelung wurde die Hälfte einem Frosche eingespritzt, ohne jedoch irgend eine toxische Erscheinung hervorzurufen.

Da ich nun am Ende der Alkaloid-Untersuchung stehe und natürlich die Frage nahe liegt, wie es sich mit der Anwesenheit eines Alkaloides im Hopfen verhält, so ist die Antwort: aus der Untersuchung geht hervor, daß der Hopfen ein flüchtiges, specifisches Alkaloid enthält. Was aber die Anwesenheit fester Alkaloide betrifft, so habe ich wohl einige Reactionen erhalten, vermag aber dessen Existenz nicht unantastbar festzustellen.

Später habe ich noch wilden Thüringer Hopfen, solchen, wie er sich häufig in den Zäunen findet, auf die Anwesenheit eines Alkaloides untersucht. Dieses Material verdankte ich der liebenswürdigen Freundlichkeit des Herrn Brauereibesitzers Deinhardt zu Wickerstedt bei Apolda, der es im Herbst 1886 für mich sammeln ließ. Ich erhielt jedoch auch hier keine anderen Resultate wie bei der französischen Sorte, d. h. wohl enthält das Extract, welches aus saurer Lösung in Aether und Amylalkohol übergeht, Stoffe, welche die allgemeinen Alkaloidreactionen geben, jedoch ist mir

deren Reindarstellung bisher nicht gerathen, und ein krystallinisches Alkaloid, welches erst aus alkalischer Lösung übergeht, fand sich nicht vor.

Zur Controlle dieser negativen Resultate wandte ich mich December 1886 an die weltbekannte Firma Gehe & Co. zu Dresden, weil diese April 1886 die vorläufige Mittheilung machte, ein Alkaloid im Hopfen gefunden zu haben, und damals versprach, nächstens Näheres darüber zu bringen.

Hierauf erhielt ich 3 Gläschen mit Hopfenpräparaten, signirt „Hopeïn" I, II und III, über deren Entstehungsweise freundlichst Nachgfolgendes mitgetheilt wurde:

Dresden N., 15. December 1886.

. . . . „193 Kilo Hopfen wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge im Vacuum zum Extract eingedampft.

Dieses wurde mit Alkohol verdünnt und bis zur alkalischen Reaction (behufs Entfernung der Gerbsäure) mit Kalkbrei versetzt. — Von den so erhaltenen Tincturen wurde nach Neutralisation mit Oxalsäure der Spiritus abdestillirt. Die in der Blase zurückbleibende Flüssigkeit wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit reichlich Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformausschüttelung im luftverdünnten Raum abdestillirt.

Das zurückbleibende braune Harz zogen wir zunächst wiederholt mit heißem Wasser aus, die filtrirten Auszüge wurden mit Chloroform ausgeschüttelt.

Der Rückstand dieser Ausschüttelung reagirte sauer, gibt aber die meisten Alkaloidreactionen. (Er ist mit I bezeichnet.)

Das in warmem Wasser unlösliche Harz zogen wir mit verdünnter Salzsäure aus, machten den Auszug alkalisch und schüttelten ihn mit Chloroform aus. Letzteres hinterließ den mit II bezeichneten Körper. Das in Wasser und verdünnter Salzsäure unlösliche Harz ist Nr. III" . . . . . w. g. Gehe & Co.

Ich fühle mich sehr verpflichtet, der Firma Gehe & Co. meinen besten Dank auszusprechen für die große Bereitwilligkeit, mit der sie mir das Eine und Andere abgab.

Was die Untersuchung dieser Hopfen-Extracte anbelangt, so konnte ich eine vollständige Trennung ihrer Bestandtheile nicht mehr erzielen, und stellte ich mir deshalb nur die beiden Fragen:

1. Ist in den Gehe'schen Präparaten ein wahres krystallinisches Alkaloid enthalten, welches nur aus alkalischer Lösung in Aether übergeht?

Die Beantwortung dieser Frage war deshalb so wichtig für mich, da ich zu wiederholten Malen durch einige Alkaloidreactionen auf die Existenz eines solchen Körpers hingewiesen war, ohne daß mir seine Isolirung gelingen wollte.

2. Haben die Gehe'schen Präparate eine giftige Wirkung auf den thierischen Organismus?

In Betreff dieser Frage verweise ich nach den im „Anhang" zusammengestellten ganz sich widersprechenden physiologischen Daten.

Der Untersuchungsgang war also folgender:

Hopeïn I. Ein rothbraunes dickes Extract. 5 Gramm wurden in wenig Alkohol gelöst, einige Tropfen Salzsäure zugefügt und hierauf vorsichtig so viel Wasser, bis der größte Theil des Extractes sich harzartig ausgeschieden hatte. Dieser wurde abfiltrirt und das rothbraune Filtrat vollständig mit Aether ausgeschüttelt. Hernach wurde Na_2CO_3 zugefügt bis zur schwach alkalischen Reaction; nach erneuter Ausschüttelung mit Aether mit KOH stark alkalisch gemacht und die Ausschüttelung wiederholt.

Der Theil des „Hopeïns I“, welcher aus saurer Lösung in Aether übergegangen war, besteht zum größten Theile aus dem glykosidischen Hopfenbitterstoff; dieser läßt sich denn auch leicht durch seine Eigenschaften darin nachweisen; aber ein Bestandtheil ist außerdem noch in diesem Extracte enthalten, der Fällungen mit Tannin, Mayer'scher Lösung, Acidum Phospho-wolframicum und Acidum Phospho-molybdaenicum gibt, sowie eine Trübung mit Pikrinsäure.

Aus alkalischer Lösung war in den Aether, außer Trimethylamin und Ammoniak, auch ein kleiner nicht flüchtiger Rest übergegangen, welcher mit der correspondirenden Ausschüttelung des „Hopeïns II“ gereinigt und untersucht wurde.

„Hopeïn II“ war ein rothbraunes dickes Extract (stark mit Kupfer verunreinigt) mit grüner Fluorescenz. In kaltem Wasser war nur ein kleiner Theil löslich, mehr in warmem: die Lösung reagirt schwach sauer, schmeckt stark bitter, mit sehr widerlichem Nachgeschmack. Das Extract besitzt den eigenthümlichen ekelhaften Geruch des flüchtigen Hopfenalkaloids (Grießmayer's „Lupulin“) und gibt deutliche Alkaloidreactionen. 5.25 Gramm wurden in gleicher Weise wie sub I vollständig in Lösung gebracht. Aus der sauren Lösung gingen 3.535 Gramm in Aether über und hierauf noch 1.61 Gramm in rectificirten Amylalkohol. Obgleich ich beide Ausschüttelungen nicht ausführlich untersucht habe, zeigte sich doch, daß der Aether noch Bitterstoff, der Amylalkohol den eigenthümlichen bitteren Bestandtheil des Hopfens, den ich S. 43 nannte, aufgenommen hatte. Beide, besonders der im Aether enthaltene, zeigten sich stickstoffhaltig. In wiefern dieses vielleicht beigemengtem Cholin, Asparagin oder sonstigen N-haltenden Hopfenbestandtheilen zukommt, habe ich nicht ermittelt. Fast alle Alkaloidreagentien, auch Pikrinsäure, verursachten Trübungen, jedoch trat mit keinem eine starke Reaction auf.

Nach dieser doppelten Ausschüttelung blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück, welche deutliche Alkaloidreactionen ergab. Sie wurde erst mit Na_2CO_3, dann mit KOH alkalisch gemacht und jedesmal mit Aether ausgeschüttelt. Was in den Aether übergegangen war, wurde zusammen mit dem alkaloidischen Reste von „Hopeïn I“ gereinigt durch Abdestillation in einer H.-Atmosphäre des flüchtigen Hopfenalkaloides und Trimethylamins; diese Körper wurden in Oxalsäure aufgefangen. Der nicht flüchtige Rest wurde in wenig mit HCl angesäuertem Wasser aufgenommen und noch einige Male mit Aether ausgeschüttelt, zur Fortschaffung von Resten des Bitterstoffes u. s. w. schwach alkalisch gemacht und wieder mit Aether aufgenommen. Diese hinterließ einen hellgelben firnißartigen, geringen Rückstand (etwa 50 Mgr. aus 19.25 Gr. „Hopeïn“ I und II.)

Es ist mir nicht gelungen, diesen Rest zur Krystallisation zu bringen oder Salze davon zu bilden. Er gibt aber starke Alkaloidreactionen, schmeckt unangenehm bitter. Auch die Mikrokrystallisations-Formen sind nicht einheitlich.

Hopeïn III. Ein rothbraunes weiches Harz, von dem sich bei Behandlung mit kochendem Wasser jedesmal ein stark bitterer, schwach sauer reagirender Antheil löst. Das Harz wird hierdurch consistenter und zu einem bräunlichen Pulver zerreiblich. Das in Wasser lösliche ist Hopfenbitterstoff und geht aus saurer Lösung vollständig in Aether über, gibt mit verdünnter Schwefelsäure die beiden gewöhnlichen Spaltungsproducte des Bitterstoffes, mit Bleiessig einen weißen Niederschlag, keinen mit Tannin und Pikrinsäure (wohl aber eine Trübung mit Mayer'scher Lösung), welches der ganz reine Bitterstoff nicht thut. Ein Alkaloid ist in „Hopeïn III“ nicht vorhanden. Es ist die harzartige Modification des wasser- und ätherlöslichen Bitterstoffes, und stimmt das Gehe'sche Präparat vollständig mit dem S. 35 genannten

Emulsionsharz überein. Die physiologischen Experimente der Gehe'schen Hopfenpräparate ergaben folgendes Resultat:

1. 100 Mgr. „Hopeïn II" einer Ratte eingespritzt: keinerlei abnorme Erscheinung.

2. 400 Mgr. „Hopeïn I" per os einem Kaninchen beigebracht: idem.

3. 400 Mgr. „Hopeïn II" per os einem Kaninchen beigebracht: idem.

4. 10 Mgr. der gereinigten alkaloidischen Reste aus Hopeïn I und II einem Meerschweinchen eingespritzt (subcutan): idem.

Um die relative Löslichkeit der Hopfendrüsen (Glandulae Lupuli) und der Hopfenzapfen zu ermitteln, wurde aus Saazer Hopfen durch Absieben circa 50 Gramm „Lupulin" gesammelt und in derselben Reihenfolge wie der Hopfen extrahirt. Das ätherische Extract der Hopfendrüsen ist braunroth, ohne Dichroismus, dünnflüssig, sehr aromatisch. Spiritus scheidet nur eine Spur Wachs aus.

	Strobuli	Glandulae
in Aether löslich	18.1 %	73.6 %
„ Wasser „	17.5 „	5.2 „
Asche	7.32 „	3.22 „

Die Quantität ätherischen Oeles in den Drüsen beträgt 2.63 %, gegen 0.48 % im Hopfen. Die Bestimmung des Oeles im Hopfen läßt sich jedoch nicht strenge quantitativ durchführen, am wenigsten durch directe Destillation, besser in der Weise, wie ich vorher angegeben, Auch die flüchtigen Säuren kommen hauptsächlich in den Drüsen vor.

Vom wässerigen Extracte der Hopfendrüsen geht bei der Dialyse 21.1 % in den Exarysator über, vom Hopfen 27.4 %.

Flückiger (XXXI) fand in Stuttgarter Lupulin 7.3 % Asche, wovon Salzsäure 2.7 % auflöste, 5 % also auf Thon und Sand fallen. Es gab mit Aether 76.82 % Extract, dessen Menge sich auf 73.82 % reducirte in Folge der Abdunstung von ätherischem Oel und flüchtigen Fettsäuren.

Rump (XXVII), der das Hopfenmehl nur bis zu einem Aschengehalt von wenigstens 16 % erhalten konnte, hat für pharmaceutischen Gebrauch ein „Extractum Lupulini aethereum" von dünner Syrupconsistenz vorgeschlagen. Sarrazin (Journ. de Pharm. et de Chem. Ser. III. XXXII. p. 437) hält die Darstellung eines wässerig alkoholischen Extractes für zweckmäßiger. Beide Präparate sind aber nicht in Anwendung gekommen.

Wie ich bereits in Anm. I. hervorhob, existiren neben dem gewöhnlichen Hopfen noch zwei seltene Arten desselben Geschlechtes. Sie sind bis jetzt wohl nie chemisch untersucht worden. Ueber eine dieser zwei Arten, Humulus japonicus, kann ich die folgende Notiz mittheilen. Der japanische Hopfen ist einjährig, die ungemein dichte, lebhaft grüne Belaubung ähnelt in Form derjenigen des Humulus Lupulus, hat aber meist mehr Einschnitte, die Stengel und Blätter sind sehr rauh und stark behaart. Er wurde im Jahre 1885 von Haage und Schmidt zu Erfurt als neue Schlingpflanze eingeführt; der Güte dieser Herren verdanke ich eine Probe der frischen Zapfen dieser Pflanze. Sie erreichen kaum die Hälfte der Größe der gewöhnlichen Hopfenzapfen, die Deckschuppen sind weniger zahlreich, steif, stark behaart, besonders an den Rändern, dick, blattähnlich und grün.

Es zeigte sich rasch, daß diese Pflanze, doch unserem Hopfen so nahe stehend, in chemischer Hinsicht keine Verwandtschaft zeigt. Ich habe bei den japanischen

Zapfen keine Drüsenbildung, wie diese sich in der Anwesenheit des „Hopfenmehles" zeigt, auffinden können. Auch bei den Zapfen des von Sieboldt und Zuccarini im Jahre 1830 gesammelten Original-Exemplares des japanischen Hopfens (das ich im Niederländischen Reichs-Herbarium zu Leyden zu untersuchen Gelegenheit hatte), fand sich kein „Lupulin" vor. Das alkoholische Extract der Zapfen schmeckt nicht bitter, nur adstringirend. Ein Hopfenbitterstoff ist also abwesend, auch sind sie harzfrei, enthalten nur eine geringe Spur ätherischen Oeles, aber ziemlich viel Gerbstoff. Als technische Pflanze (zur Bierbereitung) ist demnach von diesem Hopfen keine Zukunft zu erwarten, falls nicht etwa der klimatische Unterschied und die Culturbedingungen sich in so hohem Maße geltend machen, daß die typischen Hopfenbestandtheile allmälig auftreten.

Haage und Schmidt halten aber diese Pflanze für eine der besten Schlingpflanzen für Lauben u. s. w., da sie nicht, wie viele andere, während der heißen Sommerzeit von Insecten zerstört wird (?), sondern stets ihre prächtig grüne Farbe behält; da man die Samen gleich an Ort und Stelle im Frühjahr im Freien säen kann und die Pflanzen in kurzer Zeit riesige Dimensionen erreichen. — Daß dies Letztere wirklich der Fall ist, zeigte sich bei einem im hiesigen botanischen Garten (Utrecht) ausgeführten Versuch.

Das Dannenberg'sche „Bieralkaloid."

Dieser toxicologisch wichtige und vielbesprochene Körper ist bisher noch mit keinem der Hopfenbestandtheile identificirt worden. Seine Alkaloidnatur wurde von fast allen Autoren ohne Weiteres angenommen; nur van Gelder leugnete diese, konnte jedoch nichts Näheres angeben. Ich habe deshalb bei der Untersuchung meiner Hopfenpräparate stets die Salpetersäure-Colchicin-Reaction im Auge behalten und bin zu der Ueberzeugung gelangt, daß es der in Wasser lösliche Hopfenbitterstoff ist, den Dannenberg, Modderman, van Gelder, und bei der Revision ihrer Angaben auch Dragendorff u. A. m. in Händen gehabt haben.

Wenn man ein wenig Hopfenbitterstoff mit Salpetersäure zusammenbringt, erhält man eine rothe Farbe, ein Mal mehr orange, ein anderes Mal schmutzig roth, je nach der Concentration. Mit Wasser wird diese Farbe citronengelb und bei Hinzufügung von Alkalien orangeroth. An sich liegt hierin wenig Charakteristisches, so erhielt man z. B. mit Aloëextract einen ziemlich ähnlichen Farbenwechsel. Dannenberg legt denn auch großen Werth darauf, daß dieser Stoff aus dem normalen Biere außer jener speciellen Reaction, auch die allgemeinen Alkaloidreactionen zeigt. Man muß zugeben, daß die Möglichkeit besteht, fehlzugehen bei der Untersuchung des Bieres auf Colchicin: die allgemeinen Alkaloidreactionen treten in der Aetherausschüttelung des Bieres auf, und bei der Untersuchung mit Salpetersäure hängt das Farbenspiel der bekannten Colchicinreaction so sehr von der Reinheit des Alkaloides und der Concentration der Säure ab, daß man die Reaction des Hopfenbitterstoffes mit der des Colchicins verwechseln kann. Es ist jedoch grundfalsch, von einem colchicinartigen Bieralkaloid zu sprechen, wie fast Alle thun, da es der Bitterstoff ist, welchem diese Reaction zukommt und dieser an und für sich nicht die sonstigen Kennzeichen der Alkaloide zur Schau trägt.

Da wir nun wissen, daß es der Hopfenbitterstoff resp. das aus dem Biere ausgeschüttelte Gemisch von Bitterstoff und Harz ist, so wird es ein Leichtes sein, zu eruiren, inwieweit die vorgeschlagenen Methoden zur Trennung des Colchicins und des „Bieralkaloides" stichhaltig sind. Deren sind zwei angegeben, eine von Dannenberg die andere von Dragendorff.

Dannenberg fand, daß man das „Bieralkaloid entfernen kann durch Lösen des aus saurer Lösung in Aether übergegangenen Restes des Bieres in Wasser, Filtriren, Fällen mit Gerbsäure, Zersetzen des Niederschlages mit feuchtem Bleihydroxyd und Ausschütteln mit Chloroform. War wirklich Colchicin anwesend, so hat man es dann aus dem Chloroform rein erhalten, die Salpetersäure-Reaction tritt unvermischt auf und kommt unbedingt dem Colchicin zu.

Es ist dies ganz zutreffend; durch Filtration wird schon ein Theil des Hopfenbitterstoffes zurückgehalten, und wir wissen (S. 41) daß der Bitterstoff absolut nicht durch Gerbsäure gefällt wird; Colchicin jedoch wohl, und zwar vollständig.

Dragendorff löst den chloroformigen Verdampfungs-Rückstand in warmem Wasser, filtrirt, schüttelt wieder mit Chloroform aus und wiederholt diese Operation, bis das leicht zersetzliche Bieralkaloid in ein harzähnliches Zersetzungsproduct übergeführt und beseitigt ist.

Weil ich den Bitterstoff durch diese Operation nicht beseitigen kann, bezweifle ich, ob das „Bieralkaloid" wirklich so sich eliminiren läßt — ich möchte diese Methode nicht empfehlen.

Anhang.

Ueber die physiologische Wirkung des Hopfens.

Man hat aus verschiedenen Gründen dem Hopfen giftige und schlafmachende Eigenschaften zudiktirt.

Ausgehend von dem bekannten Satze, daß Pflanzen einer und derselben natürlichen Familie sehr oft übereinstimmende chemische und physiologische Eigenschaften besitzen, zog man eine Parallele zwischen den beiden Geschlechtern Humulus (Hopfen) und Cannabis (Hanf), da beide der Familie der Urticaceae-Cannabineae angehören und einander sehr nahe verwandt sind; umsomehr noch, als Humulus im Westen, Cannabis im Orient als Genußmittel gleich wichtig sind. Der Hanf und speciell die indische Varietät dieser Pflanze ist zweifelsohne ein starkes Narkoticum und sein Gebrauch als solches über einen beträchtlichen Theil der Erde verbreitet[26]: es ist also begreiflich, daß man für den Hopfen einen Analogie-Schluß zog und ihm einen Theil der berauschenden Wirkung des Bieres zuschrieb. Bekannt ist die Aussprache Knapp's, nach welcher das Biertrinken gewissermaßen einem combinirten Genuß von Opium und Spiritus zu vergleichen sein dürfte (Lehrb. d. chem. Techn. Bd. II S. 469), und kommt demnach dem Hopfen die Stelle des Opiums zu. Auch Wagner (XIV) war dieser Meinung, ja er ging sogar so weit, den Vorschlag zu machen, das Bier statt mit Hopfen, mit Hanf zu brauen[26]. Wohl hat man dem widersprochen, daß der Hopfen die berauschende Wirkung des Bieres mit zu Stande bringt, jedoch kann man sagen, daß im Großen und Ganzen die Giftigkeit unserer Pflanze ein Glaubensartikel sowohl des großen Publikums wie der Gelehrten geblieben ist[27].

Uebrigens läßt sich nicht leugnen, daß es wohl einige Anhaltspunkte gibt, welche für die Anwesenheit eines toxischen Prinzipes sprechen. Bekannt ist es, daß der Duft des auf dem Felde stehenden Hopfens, sowie der längere Aufenthalt in Hopfenmagazinen bei schwachen Personen Eingenommensein des Kopfes, Mattigkeit und Schläfrigkeit herbeiführt (Lewin, Toxicologie 1885). Auch will man oft eine narkotische Wirkung der Hopfenkissen wahrgenommen haben, und es ist bekannt, daß der irrsinnige König Georg III. von England auf ein solches Hopfenkissen gebettet wurde, um ihn einzuschläfern (Köhler, Therapeutik 1875).

Stärker sprechen für die Giftigkeit des Hopfens einzelne leider mangelhafte Literaturangaben, welche Vergiftungen mit Hopfen betreffen, die wir hier kurz erörtern wollen[27]. Badham erzählt den sonderbaren Fall, daß ein 14jähriges Mädchen ihre von Frost aufgesprungenen Hände in einen Hopfenkasten steckte und nun sofort schmerzhaftes Jucken, wie von Nesseln erfolgte. Hände und Gesicht, über das sie oft mit diesem gefahren war, wurden von einem Erythem befallen, worauf Schlaf sich einstellte, der einen ganzen Tag anhielt, wobei die Hände und das Gesicht stark schwollen; später zeigten sich Bläschen auf der Geschwulst. Der zweite Fall einer Hopfenvergiftung wurde von Baumann beobachtet und ist insofern von besonderem Interesse, als er die entschiedensten Erscheinungen eines intensiven Narkoticums darbietet.

Ein 11jähriger Knabe hatte mehrere Tage hintereinander in einem geschlossenen Raume Hopfenblüthen gepflückt. Am dritten Tage stellte sich nach zweimaligem Erbrechen ernstliches Unwohlsein ein. Am vierten Tage fand Baumann den Knaben stark schwitzend mit erhöhter Hauttemperatur, häufig zusammenfahrend, in tiefem Schlafe mit blanden Delirien; er erkannte zwar auf einige Augenblicke die Umstehenden, fiel aber sofort wieder in seinen Stupor zurück. Der Athem war tief, fast schnarchend, der Puls langsam, aber ziemlich voll, die Carotiden und Temporalarterien pulsirten stark, die Pupillen waren erweitert; in den oberen Extremitäten bestand lebhaftes Sehnenhüpfen, in den unteren dagegen eine lähmungsartige Schwäche. Am dritten Tage der Krankheit erschien auf der Hautoberfläche, namentlich im Gesicht ein scharlachähnliches Erythem, auf dem hier und da kleine Pusteln aufschossen. Allmälig trat Besserung ein, aber die Genesung war so langsam und schleppend, daß noch nach Monaten die Pupillen auffallend weit, die geistigen Funktionen träge, die Körperbewegungen beschwerlich und unsicher und die Verdauung gestört blieben.

Eine ältere Schwester des Knaben hatte nach derselben Beschäftigung über ähnliche Erscheinungen, nur in viel mäßigerem Grade, geklagt.

Jauncey fand, daß große Lupulindosen den Puls um 20—30 Schläge reduciren, auch heftiges Kopfweh und Ohnmachtgefühl, Ekel und Verlust des Appetits bewirken. Man vergleiche auch das ganz verschiedene Urtheil Schmiedeberg's in Anm. [27]).

Blas (XXIX) fand, daß Hopfenbitter nicht auf Fische wirkt, und 1 und $2^1/_2$ Gr. keine Giftwirkung äußerten.

Hermann (Schmidt's, Jahrb. der Ges. Med. 103. S. 542.) beobachtete nach hypodermatischer Injection einer Bierextractlösung an Fröschen Erscheinungen, wie sie nach Curare-Injectionen beobachtet worden. Ob die Hopfenbestandtheile, welche in das Bier übergehen, die Ursache sind, blieb unentschieden. Hager erachtete es für wahrscheinlich (Ergänzungsb. d. Praxis S. 241).

An die Frage nach einem Narkoticum im Hopfen schließt sich die nach dem medicinischen Werthe eng an [28]).

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß der Hopfen ein vorzügliches Amarum ist, und die Anwendung seiner Präparate, in specie eines gut gehopften Bieres, zur Anregung der Magenfunktion eine durchaus rationelle ist. Aber über die specifischen Eigenschaften des „Lupulins“, als Sedativum u. s. w. sind die Meinungen sehr getheilt.

Nach Maton, Pereira, Byrd-Page u. A. ist Lupulin ein schlafmachendes Mittel; Bigby, Magendie, Ricord, Barbier u. A. jedoch behaupten das Gegentheil, und Fronmüller gab 15 Gr. „Lupulin“, ohne daß irgend eine Narkose eintrat [28]).

Viele Autoren nehmen die specifisch beruhigende Wirkung der Hopfendrüsen in einer Reihe von Krankheiten an, bei welchen es sich um abnorm gesteigerte Reizbarkeit gewisser Regionen des centralen oder peripheren Nervensystems, besonders krankhafte Zustände des urogenitalen Apparates handelt, und wird die schlafmachende Wirkung des Hopfenmehles auch also definirt, es erleichtert den Schlaf indirect, durch Linderung der Schmerzen, ruft ihn jedoch nicht nicht direct hervor [29]). Die hohe Bedeutung des Lupulins wird von namhaften Kliniken, speziell der französischen Schule, auch in der Neuzeit, vielfach anerkannt [30]).

Es war also zu wünschen, daß dem Hopfen und seinen Bestandtheilen endlich eine eingehende medicinische Untersuchung zu Theil wurde [31]). Bis jetzt ist seine Stellung im pharmacodynamischen Systeme eine ziemlich willkürliche und hängt seine Anwendung ganz und gar von der subjectiven Auffassung des Arztes ab [32]).

Anmerkungen.

[1]) Der Hopfen (Humulus Lupulus L.) gehört zu den „Dioecia Pentandria" des Sexualsystems und zu der natürlichen Familie der Nesselblüther (urticaceae de Jussieu), innerhalb deren er dem Hanfe (Cannabis) am allernächsten steht, und mit dieser Gattung vermengt die Unterfamilie der Cannabineae Endlicher bildet. Er kommt in Nord-Europa allerwegen wild vor und läßt sich auch in seinen zahlreichen, durch Cultur hervorgerufenen Varietäten doch immerhin leicht genug identificiren. Der technisch wichtige Theil des Hopfens wird bekanntlich gebildet durch die in einem Zapfen zusammenstehenden, unbefruchteten weiblichen Blüthen, auf deren Deckschuppen und Blüthenhüllen sich das „Hopfenmehl" (Glandulae Lupuli oder „Lupulin") befindet.

Zur Gattung Humulus gehören außerdem noch: Humulus japonicus Siebold und Luccarini und Humulus cordefolius Miquel — (Decandolle: Prodrumus Systemae Unius Regni Vegetabilis XVI. 1. p. 29).

In alten Zeiten hat man das Bier auf sehr verschiedene Weise gewürzt. Die alten Deutschen würzten es bald mit einer Abkochung von Eichenrinden, bald mit der Tamariske, bald mit der Frucht des Kreuzbeerenstrauches (Myrica gale), bald mit den Zweigen und Beeren des Keuschbaumes (Vitex agnus castus) — Grässe; Bierstudien 1872.

[2]) Eine sehr große Anzahl bitterer Stoffe hat man als Hopfensurrogat vorgeschlagen und auch angewandt, um die Bitterkeit zu vermehren, um den localen Verhältnissen Rechnung zu tragen, aber auch zur Verfälschung des Bieres. So z. B.: Enzianwurzeln, Cardobenedictenkraut, Fieberklee, Wermuth, Meislerwurz, Tausendgüldenkraut, Weidenrinde, Buchsbaum, Erdrauch, Wachholder, Wallnußblätter, Quassiaholz, Gamander, Ysop, Salbei, Johannishand u. s. w. Wenn diese Stoffe wirklich dem Biere zugesetzt werden, geschieht dies jedoch in so kleinen Mengen, daß eine Gesundheitsschädlichkeit nicht zu befürchten ist, ebensowenig, wie durch etwas Anis, Koriander, Zimmetrinde, Fenchel oder sonstige rein aromatische Beimischungen. Wenn man den Handbüchern Glauben schenken kann, haben aber die Brauer auch solche Hopfensurrogate angewandt, welche eine starke und giftige Wirkung auf den Organismus ausüben. In Hager's Praxis (Ergänzungsband) findet man diese schreckliche Reihe: Aloe, Amberkraut, Belladonna, Bilsenkraut, Herbstzeitlose, Kochelkörner, Koloquinten, Opium, Pikrinsäure, Porst, Seidelbast, Strychnossamen. Derartige Giftmischereien kommen aber glücklicherweise gar nicht oder nur höchst ausnahmsweise vor.

[3]) Nach Dr. Emil Pott in München betrug die Gesammt-Hopfenproduction der Welt im Jahre 1885: 1888550 Centner und im Jahre 1886: 1846810 Centner; dagegen beträgt der jährliche Hopfenverbrauch der Welt 1664000 Centner, also die Ueberproduction im Jahre 1885: 224550 Centner oder 13.49 Procent, im Jahre 1886: 182810 Centner oder 11.00 Procent. Der Hopfenbau ist der Bierbrauerei also vorausgeeilt, insofern nämlich, als man die demselben gewidmeten Anbauflächen in den letzten Jahren zu sehr erweiterte; auch haben viele Producenten nur auf die Erzielung recht hoher Erträge hingearbeitet und die Qualitätsfrage vernachlässigt.

Carl und Homann berechneten im Jahre 1875 die Production und Consumtion des Hopfens pro Kopf und pro Jahr in Grammen: Bayern Production 2185, Consumtion 822; Belgien P. 973, C. 150; England P. 933, C. 597; Niederland P. 31, C. 27; Italien P. 0, C. 2; Dänemark P. 0, C. 24. — Die Bierconsumtion stellte sich im selbigen Jahre für die betreffenden Staaten resp. als 219; 162.7; 118; 37; 1.75 und 5.43 Liter heraus. (Die Angabe für Bayern (219 L.) ist rasch nach der Publikation beanstandet worden, und der Bierconsum bedeutend höher, auf 274 Liter per Kopf der Bevölkerung, revindicirt.)

Während des Etatsjahres 1885/86 waren im Steuergebiete des Deutschen Reiches (den innerhalb der Zolllinie liegenden deutschen Staaten mit Ausnahme von Bayern, Württemberg, Baden und Elsaß-Lothringen) 10365 Bierbrauereien in Betrieb gewesen, welche 24290689 Hektoliter Bier bereitet haben. In Bayern wurden im Kalenderjahre 1885: 12665665, in Württemberg im Etatsjahre 1885/86: 2878754, in Baden im Steuerjahre 1885: 1244485 und in Elsaß-Lothringen im Etatsjahre 1885/86: 690718 Hektoliter Bier gewonnen. Der muthmaßliche Bierverbrauch ist für das ganze deutsche Zollgebiet berechnet zu 87.9 Liter auf den Kopf der Bevölkerung. (Durchschnittszahl der letzten 14 Jahre = 87.8 Liter.)

[4]) „Lupulin" hat noch in allen jetzt in Europa und Amerika giltigen Pharmacopöen einen Platz behalten (Br. Hirsch, Universal-Pharmacopoea). Die Ph. Germ. und Danica haben den richtigen Namen „Glandulae Lupuli" gewählt, die übrigen Pharmacopöen den verwerflichen Namen Lupulin.

Die Ph. Germ. und Fenn. stellen für den in Aether unlöslichen Theil der Hopfendrüsen ein Maximum von 30 %, die Ph. Brittannica 30—40⁰.

Aschengehalt: U. States Pharm. 8 %. Fenn. und Germ. 10 %. Britt. 15 %. Helvet. 40 % in Maximum.

[5]) Den Hopfen technisch-wissenschaftlich zu fassen, ist eine außerordentlich schwere Aufgabe. (Prof. Delbrück-Berlin, Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei.) Siehe Norddeutsche Brauer-Zeitung, 4 Mai 1885 (× [25]).

[6]) Die Mitverwendung des Hopfens in der Bierbrauerei ist bedeutend jünger als die Braukunst. Man wählte in der Vorzeit irgend eine bittere Pflanze, um den sonst faden Geschmack des Bieres zu verbessern, und kam auch so zur Benützung des Hopfens. Karl der Große hat z. B. den Gebrauch des Hopfens noch nicht gekannt, sonst hätte er ihn sicher in seinen Capitularien erwähnt. Im Jahre 822 dagegen wird der Hopfen in einer Urkunde des Klosters Corvey genannt. Als erste sichere Quelle haben wir eine Schrift der H. Hillegardis, welche 1079 als Aebtissin von St. Rupertus bei Bingen starb. (S. Hildeg. Phys. II 74 — Reich, die Nahrungs- und Genußmittelkunde, 1860, Th. II, S. 282.) Sie schreibt von ihm, er mache die Menschen traurig und trockne seine Eingeweide aus, allein durch seine Bitterkeit bewirke er, daß die Malzgetränke sich lange hielten. Von da ab scheint man mehr allgemein Hopfenbier gebraut zu haben, was, bis in's 12. Jahrhundert, ausschließlich in den Klöstern geschah. (Hüllmann, Städtewesen, Bd. I, S. 269.) Die Bauern hatten den Hopfen als Steuern an die Klöster zu liefern. Im 14. Jahrhundert war der Hopfenbau in Deutschland schon allgemein verbreitet. (Weiteres in „Bierstudien" von Gräffe; 1872 S. 13 (seq.) In jüngster Zeit hat Dr. C. M. Schranka eine überaus fleißige, aber wenig kritische Arbeit, 2 Bände, über das Bier geliefert. (Waldmann's Verlag, Frankfurt a. O., 1887.)

[7]) An Experimental Inquiry in the Chemical Properties and Economical and Medicinal Virtues of the Humulus Lupulus, or Common Hop. By Ansel W. Ives, M. D. of New-York.

[8]) Man hat über die Bedeutung des „Lupulins" in früherer Zeit viel gestritten. Planche nahm an, es sei der Samenstaub; Ives, ein Secret der Nectaria u. s. w. Raspail meinte, daß dasselbe ein vollständiges Analogon des Pollens sei, weshalb er ihm den Namen: Pollen der blätterigen Organe gab, denn seine Rolle ist, die Knospen (bourgeon) zu befruchten, gleich wie der Pollen den Eierstock befruchtet. Die botanische Bedeutung wurde erst durch die mikroskopischen Untersuchungen Personne's klar; er nahm an, es habe den Zweck, die Früchte zum Schutz gegen Feuchtigkeit mit einer harzigen Materie zu überziehen. Für die Entwicklungsgeschichte der Drüsen S. Trécul, in Ann. des Sc. natur. Botanique I (1854) p. 299, und A. de Bary, Anatomie 1877, p. 201.

[9]) Lermer fand für das Kupfersalz der Hopfenbittersäure:

Gefunden			Berechnet
12.5	12.9	CuO	12.7
61.42	60.96	C_{32}	61.40
7.48	7.10	H_{25}	7.99
		O_9	17.91

Uebrigens hat man in neuerer Zeit die Untersuchung von Lermer sehr angezweifelt. Habich erachtet es als noch nicht entschieden, ob man es hier mit einem Educte oder nicht vielmehr mit einem Producte zu thun habe, weil die Darstellung eine so umständliche, und es daher nicht unmöglich sei, daß die fragliche Substanz sich erst gebildet habe, umsomehr, als man es mit einem leicht zersetzlichen Stoffe zu thun habe.

10) Formel des Ißleib'schen Hopfenbitters:

$C_{29}H_{46}O_{10}$.

	Gefunden			Berechnet
C	62.93	62.45	62.61	62.81
H	8.17	8.22	8.42	8.31

Lupuliretin:

$C_{10}H_{16}O_4$.

	Gefunden		Berechnet
C	60.14	59.93	60.00
H	7.85	8.29	8.00

Lupuliretinsaurer Baryt:

$C_{48}H_{80}BaO_{19} + {}_5H_2O$.

	Gefunden		Berechnet
C	48.23	48.08	48.53
H	7.47	7.66	7.58
Ba	11.56	11.56	11.54

Krystallwasserbest.: Auf 80° C. erhitzt, verlor es 7.70 resp. 7.66 % Wasser, entsprechend 5 Aequivalenten.

Hopfenharz:

$C_{10}H_{14}O_3$.

	Gefunden			Berechnet
C	65.67	65.81	66.09	65.93
H	7.68	7.69	8.04	7.68
	aus Hopfen		aus Lupulin	

Pb-Verbindung des Hopfenharzes:

$(C_{20}H_{26}PbO_6 + C_{10}H_{44}O_3) + 3\,OH_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	48.52	47.96
H	5.52	53.2
Pb	25.00	25.61

Ba-Verbindung des Hopfenharzes:

Die Formel $(C_{10}H_{26}BaO_6 + C_{10}H_{14}O_2) + 7\,OH_2$
verlangt Ba = 16.97.
Gefunden wurde Ba = 16.99 und 16.80.

Ca-Verbindung des Hopfenharzes:

Die Formel $C_{20}H_{26}CaO_6 + 5\,OH_2$
verlangt Ca = 7.84.
Gefunden Ca = 7.74 und 7.87.

In Aether unlöslicher Körper:

$C_{10}H_{18}O_6$.

	Gefunden		Berechnet
C	51.20	51.18	51.28
H	7.84	7.72	7.69

Bleisalz des in Aether unlöslichen Körpers

$C_{10}H_{16}PbO_6$.

	Gefunden	Berechnet
C	27.09	27.34
H	3.80	3.64
Pb	47.00	47.15

Ißleib hat folgende Schlußfolgerung gemacht:

Die Spaltung des Hopfenbitterstoffes erfolgt nach der Gleichung

$$2\,C_{29}H_{46}O_{10} + 3OH_2 = C_{10}H_{16}O_4 + C_{48}H_{82}O_{19}.$$

Das durch Spaltung des Hopfenbitters erhaltene Lupuliretin steht zu dem Harz und dem ätherischen Hopfenöl in Beziehung. Vom Hopfenharz unterscheide es sich durch OH_2:

$$C_{10}H_{14}O_3 + OH_2 = C_{10}H_{16}O_4.$$

Das Hopfenharz kann man sich wie folgt aus dem ätherischen Oele entstanden denken:

$$C_{10}H_{18}O + O_4 = C_{10}H_{14}O_3 + 2\,H_2O.$$

Der in Aether unlösliche Körper ist ein einfaches Oxydationsproduct des Hopfenöls, dem

$$C_{10}H_{18}O + 5\,O = C_{10}H_{18}O_6.$$

Doch steht der in Aether unlösliche Körper auch zum Hopfenharz in einer gewissen Beziehung, so daß die Annahme gestattet ist, daß bei der Oxydation des ätherischen Hopfenöles zuerst Harz, später, bei weitergehender Oxydation, der noch wasserstoff- und sauerstoffreichere in Aether unlösliche Körper entsteht.

10*) Vlaanderen's Harz-Analysen:

I. Harz der Formel $C_{59} H_{35} O_{11} + HO$.

Gefunden	C	70.9	Berechnet	71.0
	H	8.2		8.0
	Kupferverbindung dieses Harzes:			
Gefunden	C	65.7	Berechnet	65.5
	H	7.4		7.2
	CuO	8.1		8.2

II. Harz der Formel $C_{54} H_{38} O_{15} = C_{54} H_{35} O_{11} + 4 HO$.

Gefunden Kupferverb.	C	62.7	Berechnet	63.0
	H	8.0		7.5
	CuO	7.5		7.7

III. Harz der Formel $C_{54} H_{41} O_{27} = C_{54} H_{35} O_{11} + 6 HO$.

Gefunden Kupferverb.	C	57.5	57.6
	H	7.0	6.9
	CuO	14.9	14.2

IV. Harz, Gemisch aus II und III.

Gefunden	C	66.0	65.9
	H	8.5	8.1

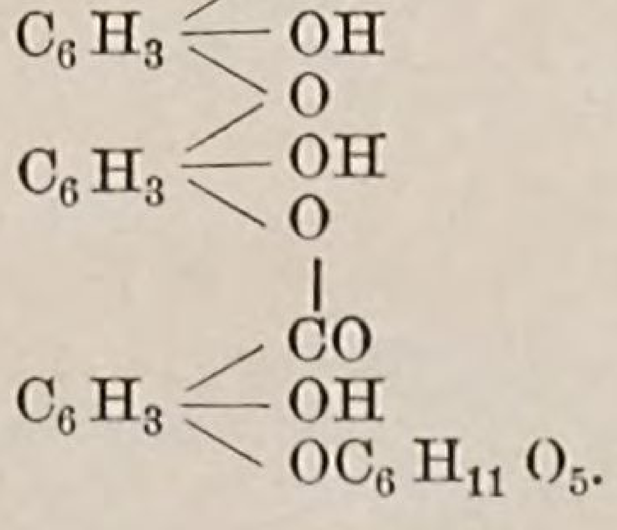
13) Hayduck. Untersuchungen über die Bedeutung des Hopfens für die Haltbarkeit des Bieres (Norddeutsche Brauerzeitung 1885, 4. Mai [Nr. 25] und 9. Mai [Nr. 26]).

Der Stoff, welcher im Hopfen antiseptisch wirkt, ist nur in äußerst geringer Menge in Wasser löslich. Das ätherische Oel und Etti's Gerbstoff haben keine antiseptische Wirkung. Hayduck erachtet das Harz als den Träger des Bitterstoffes und der antiseptischen Wirkung. Eine gesättigte Harzlösung wirkt genau so (antiseptisch) wie der Hopfenauszug. Der wässerige Extract verhält sich indifferent, mit Aether extrahirter Hopfen ebenso.

Man vergl. auch Marpmann, Archiv der Pharm., Bd. CCXVI, S. 273. 1880.

14) Formel der Gerbsäure $C_{25} H_{24} O_{13}$. (Berechnet C 56.57, H 4.51. Gefunden C 56.68, H 5.05.)

Aus ihr scheint das Phlobaphen $C_{50} H_{46} O_{25}$ (Ber. C 57.36, H 4.39. Gef. C 57.76, H 4.41) durch Wasseraustritt in der Weise entstanden zu sein, daß 2 Mol. Gerbsäure sich zu einem Anhydrid vereinigen, nach der Gleichung $2 (C_{25} H_{24} O_{18}) - H_2 O = C_{50} H_{46} O_{25}$. Das Phlobaphen spaltet sich beim Kochen in Glucose und eine neue rothe Substanz $C_{38} H_{26} O_{15}$ (Ber. C 63.15, H 3.61. Gef. C 63.33, H 3.99), nach der Gleichung $C_{50} H_{46} O_{25} + 2 H_2 O = C_{38} H_{26} O_{15} + 2 C_6 H_{12} O_6$. Die rothe Substanz gibt mit schmelzendem Kali Protocatechusäure und Phloroglucin; man kann also die Zersetzung der Gerbsäure auffassen nach der Gleichung: $C_{25} H_{24} O_{13} + 3 H_2O = C_7 H_6 O_4 + 2 C_6 H_6 O_3 + C_6 H_{12} O_6$; und schließlich die Gerbsäure betrachten als zusammengesetzten Aether), in nächster Beziehung zum Maclurin stehend, nämlich als Dephloroglucin-Glucose-Protocatechusäure:



15) Literatur über das „Hopeïn".

1	Williamson.	Pharm. Zeitung XXX, 25, 44, 65 (21. März, 3. Juni, 15. Aug. 1885) Refer.		
2	„	Chemiker-Zeitung 1886,	p. 20 (6. Januar 1886).	
3	„	„ „	p. 38 (10. Januar 1886).	
4	„	„ „	p. 147 (3. Februar 1886).	
14	„	„ „	p. 234 (24. Februar 1886).	
22	„	„ „	p. 491 (21. April 1886).	

5 Robert. Deutsche Med.-Zeitung, 5. October 1885.
6 Smith. Dingler's polytechnisches Journal 1885, p. 131.
7 „ Deutsche Med. Zeitung, 27. Juli 1885.
10 Weißenfeld. Pharm. Zeitung 1886, Nr. 11 (10. Februar 1886).
8 Bardet. Les nouveaux remèdes 1886 II, Nr. 3, 51.
9 Beaumetz et Petit. Acad. de Méd. à Paris, Séance, 25. Jan. 1886.
10 Müller. Pharm. Zeitung 1886, Nr. 12 (13. Februar).
11 „ „ „ „ „ 14 (20. „
12 Concentrated Prod. Co. Pharm. Zeitung 1886, Nr. 15 (24. Februar).
21 „ „ „ „ „ „ „ 16 (3. März).
19 Bournaud. Schweiz. Wochenschrift für Pharm. Nr. 10, 1886.
17 Merk. Circular, Februar 1886.
18 Warnecke. Pharm. Zeitung 1886, Nr. 16 (3. März).
20 Nissen. „ „ „ „ „ „
23 Hager. „ „ „ „ 22 (20. März).
26 Warnecke. „ „ „ „ 30 (17. April).
27 „ „ „ „ „ 50 (26. Juni).
28 Paul. Pharm. Journal a. Transact 1886, p. 825, 877.
29 Leuken. Chemiker-Zeitung, S. 553, (5. Mai 1886).
13 Ladenburg. „ „ 203, (17. Februar 1886).
16 Petit. Journ. de Pharm. et Chemie 1886, 6. Sér., p. 177.
15 Ladenburg. Chemiker-Zeitung S. 319 (14. März 1886).
25 Paschkis. Pharmac. Post 1886, Nr. 19, S. 257.
24 Hager. Pharm. Centralh. Nr. 15, S. 175 (15. April 1886).

15*) „Wenn nun trotz alles Vorangegangenen die Anschauung verbreitet wird, die Hopeïn-geschichte bedürfe noch sehr der Aufklärung, wenn der Schein erweckt wird, als sei die Existenz des Hopeïns mindestens sehr wahrscheinlich, so können wir diese Vertrauensseligkeit lediglich auf einen blinden Autoritätsglauben zurückführen, der bei uns leider nur zu sehr verbreitet ist. Der Name „Williamson" hat während mehrerer Monate genügt, um den interessirten Kreisen ein heilloses Mißtrauen gegen die analytischen Methoden, gegen durch Tradition geheiligte Reactionen einzuflößen" (Pharm. Zeitung, S. 159, 1886).

16) Die Angabe in vielen Lehrbüchern (Flückiger, Pharmacognosie, 2. Aufl., S. 231; Köhler, Medicinal-Pflanze u. s. w.), daß die Hauptmasse des Inhalts der Hopfendrüsen aus Wachs bestehe, ist unrichtig. Reines „Lupulin" enthält nur geringe Spuren Wachs, sie sind (nebenbei bemerkt) auch gerbstofffrei. Bei Behandlung mit alkoholischem $F_2 Cl_6$ färben sich nun die kleinen Blattpartikelchen schwarz; die Drüsen bleiben hellgelb, nur die Conturen der Zellen einiger werden schwach dunkel gefärbt, und findet sich dieses hauptsächlich als Ueberzug der Deckenschuppenblätter. Die Samen sind reich an fettem Oele.

In 4 Gr. reinem „Lupulin" fand ich nur 0.014 Gr. Hopfenwachs.

Ueber Hopfensamen kann ich an dieser Stelle noch Folgendes mittheilen: Zur Untersuchung dienten die aus wildem Thüringer Hopfen durch Absieben gewonnenen Nüßchen, deren Gewicht per 100 Stück 207 Mgr. betrug. (Weiß fand das Gewicht von 100 Stück Früchte aus cultivirtem Hopfen 246 Mgr.) Sie lieferten 24.4 % eines dunkelgrünen, wenig bitteren, aber scharf und unangenehm schmeckenden ätherischen Extractes; dieses bestand hauptsächlich aus einem fetten Oel, dessen S. G. 0.015. Das Oel ist grünlich, trocknet leicht aus, erstarrt in der Kälte, ist schwer zu verseifen, löst sich in Alkohol. Nach der Extraction mit Aether blieben noch 9.2 % wässerigen Extractes.

Der unlösliche Rest gab noch 1.4 % Asche.

17) „Myristin", $C_3 H_5 (OC_{14} H_{27} O)_3$ findet sich in der Muskatbutter und schmilzt bei 31°.
„Myricin", $C_{15} H_{31} - CO\,OC_{30} H_{61}$ ist der in heißem Alkohol unlösliche Theil des Bienenwachses.

19) Cholin $C_5 H_{15} NO_2$ wurde zuerst in der Galle aufgefunden, später wurde es als das Zersetzungsproduct des im Gehirn, im Nervenmark und im Eidotter vorkommenden Lecithins bekannt und wurde alsdann als „Neurin" bezeichnet. Es findet sich ferner im Fliegenschwamme („Amanitin") und tritt als Spaltungsproduct des Sinapins auf („Sinkalin"). Brieger unterscheidet (entgegen der Ansicht von Schmiedeberg) zwischen Cholin (Trimethyloxäthylammoniumhydrat) und Neurin (Trimethylvinylammonium-Oxydhydrat). Das Neurin wirkt am giftigsten und läßt sich als Ptomain aus faulendem Fleische darstellen.

Was nun die Bedeutung dieses Körpers im Hopfen anbelangt, so muß noch entschieden werden, ob Cholin oder Neurin vorliegt. Für ersteren Stoff spricht die Wahrscheinlichkeit, da er in jüngster Zeit vielfach in den verschiedensten Pflanzen aufgefunden worden ist. (Nach meiner Erfahrung ist Cholin wohl in den Hopfenzapfen, nicht aber in dem „Hopfenmehl" (gehörig gereinigt) enthalten.) So enthält z. B. das Extr. Hyoscyami 0,28 %, das Extr. Belladonnae sogar 0,87 %. Auch die Flores Sambuci sind cholinhaltend. (H. Künz, Archiv der Pharm. 1885, S. 705.) Es gewinnt also den Anschein, als ob Cholin ein allgemein verbreiteter Bestandtheil vieler Pflanzen ist. Auch konnten Gruß und Harron nur $1/_{50}$ % auffinden. 1 Gramm Hopfen auf $1/_2$ L. Lagerbier entspricht so etwa der gewöhnlichen Menge (nach Habich [„Schule der Bierbrauerei"] kommt auf 1 Liter Münchener Winterbier [Schenkbier] 2.3 Gr., Müchener Sommerbier [Lagerbier] 3.2—4.9 Gr., Porter [London] ca. 12 Gr., Ale [Edinburg] ca. 12 Gr., India pale Ale [London] 32 Gr.), und würde demnach ein Glas Bier nur 0.0002 Gr. Cholin enthalten; und somit die physiologische Bedeutung wohl in Wegfall kommen.

Die Herkunft des Cholins mag wohl auf das ziemlich verbreitete Vorkommen von Lecithinen in Pflanzen zurückgeführt werden. Lecithine sind längst als typisch für den thierischen Organismus aufgefaßt worden. Später fanden aber Kraetzschmar und Hoppe-Seyler es in einzelnen Pflanzen und neuerdings haben Heckel und Schlagdenhauffen (Cpt. Rnds CIII, p. 389) aus der Anwesenheit von Phosphorsäure und Glycerin im Petroläther-Extract vieler (besonders fetthaltiger) Pflanzen die allgemeine Verbreitung der Lecithine betont.

[20]) Asparagin oder Amidobernsteinsäure-Amid $(C_2H_3(NH_2)\begin{cases}CO.ONH_2\\CO.OH\end{cases} + H_2O)$ findet sich sehr verbreitet in Pflanzen vor, namentlich ist es in solchen Theilen enthalten, die sich im Dunkeln entwickelt haben; bei der Keimung hat es die wichtige Rolle eines N haltigen Reservestoffes. Man hat es im Spargel, im Süßholz, Aether- und Schwarzwurzel, in den Leguminosen- und Getreidekeimen u. s. w. aufgefunden.

[21]) Trimethylamin $N(CH_3)_3$ findet sich im freien Zustande in der Häringslake und in verschiedenen Pflanzen vor, entweder fre iin Chenopodium vulvaria; Crataegus-Oxyacantha, oder gebunden in den Chamilleblüthen, Arnicablüthen, Rübenblättern, Mutterkorn u. s. w.

Grießmayer fand kein Trimethylamin in zwei feinen Hopfen, darunter Saazer, und glaubte, daß sich vielleicht hieraus eine technische Hopfenprobe entwickeln könnte.

Bohlig hat nun neuerdings eine ähnliche Bierprobe (in Zeitschr. f. anal. Chem. 1886, S. 19) vorgeschlagen. Durch Destillation des von Alkohol und Kohlensäure befreiten Bieres mit $Mg(OH)_2$ bekommt man bei normalen anerkannt guten Bieren ein Nachdestillat mit angenehmem Bierwürzegeruch, bei minderwerthigen Bieren dagegen einen unangenehmen Geruch: Ammoniak und substituirte Ammoniake, wie Trimethylamin.

Ich kann Bohlig nicht ganz und gar beistimmen, denn ich konnte in allen untersuchten Hopfensorten Trimethylamin nachweisen, wenn auch in abweichender Menge. Auch hielt der französische, keineswegs feine Hopfen von Côte d'or weniger Trimethylamin als der feine Wolnzacher. Auch im Saazer Hopfen fand ich Trimethylamin.

[22]) Phloroglucin in Hopfen. Zunächst möge die Weselsky'sche Reaction einer näheren Betrachtung unterzogen werden. Zu dem farblosen Gemisch der Lösungen von Phloroglucin $(C_6H_3[OH]_3)$, fast nur als Spaltungsproduct aus complicirt zusammengesetzten Körpern erhalten, und Toluidin-Nitrat fügt man eine Lösung von Kalium-Nitrit. Die Flüssigkeit wird zuerst hellgelb, dann innerhalb einiger Minuten opalisirend, hierauf orangefarbig und endlich zinnoberroth. Bei starker Verdünnung hält sich der Niederschlag schwebend. Ist Alles gefällt, dann erscheint die Flüssigkeit orangeroth, der schwere Niederschlag zinnoberähnlich. Führt man diese Reaction zum ersten Male aus, so wird man überrascht durch ihre Farbenpracht und Feinheit. Was die Eigenschaften des rothen Niederschlages (in seiner Natur und Zusammensetzung noch völlig unbekannt) betrifft, habe ich Folgendes ermittelt. Er löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aether, Petroläther, Benzin und Eisessig; die Lösungen sind orange und lassen nach Verdunstung den Stoff leider (auch bei 300facher Vergrößerung gesehen) gestaltlos zurück. In Kali löst er sich gleichfalls, auch ziemlich leicht in kochendem Wasser. Concentrirte Schwefelsäure färbt die minimalste Menge prachtvoll dunkelroth. Salzsäure gibt nur eine geringe violette, Salpetersäure eine Orange-Färbung. Modificirt man die Weselsky'sche Reaction in der Weise, daß man nach Hinzufügung des Kaliumnitrits mit Aether ausschüttelt und den Verdunstungsrest auf weißer Unterlage betrachtet und mit concentrirter Schwefelsäure untersucht, so kann man unwägbare Spuren Phloroglucin nachweisen. Nur muß man im Auge behalten, daß Toluidinnitrat eine blauviolette Reaction mit Schwefelsäure gibt, und deshalb eine Control-Reaction ausführen.

Ich glaube, daß die Grenze der Weselhy'schen Reaction bei einer Verdünnung 1 : 200000 liegt; es gelang mir, noch $^1/_{50}$ Mgr. mit Sicherheit aufzufinden.

Ferner habe ich untersucht, ob ähnliche Farbenerscheinungen mit Toluidinnitrat und Kaliumnitrit bei anderen Körpern der aromatischen Reihe vorkommen. Es erwies sich, daß dies nur bei einigen complicirteren Verbindungen und speciell bei den Gerbsäuren der Fall ist. Gallusgerbsäure z. B. gibt einen schmutzig-braunen, Kaffeegerbsäure einen braunrothen Niederschlag, Catechugerbsäure einen fleckigen rothen, von fast ebenso schöner Farbe wie der des Phloroglucins.

Vergleichen wir zum Schluß die Reaction des Phloroglucins mit derjenigen, welches ein concentrirter Hopfenabsud gibt, dann besteht in der That eine Aehnlichkeit. Die Hopfenflüssigkeit wird mit den genannten Reagentien milchig trübe, braunroth, und es scheidet sich ein rother Niederschlag ab, jedoch nicht von so lebhafter Farbe. Der Niederschlag in Aether gelöst, hinterläßt einen orangerothen Rest, welcher mit Schwefelsäure eine relativ schwache weinrothe Färbung gibt; ebenso färben sich die Tanninpräcipitate bei gleicher Behandlung.

Ich komme demnach zu dem Resultat, daß die Weselhy'sche Reaction keinen Beweis für die Anwesenheit des Phloroglucins im Hopfen liefert.

[24*]) Da es, auch vom toxicologischen Standpunkte, nicht unwichtig schien, diese Anwesenheit von Cyan im Hopfen festzustellen, resp. experimentell zu widerlegen, habe ich dieser Angelegenheit eine specielle Untersuchung gewidmet.

Auf Cyan wurden untersucht:

1) Reife Hopfenfrüchtchen aus wildgewachsenem Thüringer Hopfen.

2) Unreife Früchtchen aus cultivirten bayerischen Hopfen (ungeschwefelt).

3) Reife, gut ausgebildete Körner aus idem (2.).

(Das Material (2 und 3) erhielt ich durch gütige Vermittlung des Herrn U. Deinhardt zu Wickerstedt von einer Nürnberger Firma. Es war nicht leicht zu bekommen, da die Hopfenhändler schwer Hopfen kaufen, welche Körner haben, und, wenn sie es thun, dies eben nicht zugeben wollen.)

60 Gr. Körner (fein gestoßen) wurden mit 10 Gr. Phosphorsäure und 300 Gr. destillirtem Wasser im Kohlensäure-Strom und mit Durchleitung eines kräftigen Dampfstrahles destillirt und das Destillat in ein wenig schwacher Kalilauge aufgefangen. Wenn dies nach der Methode Lassaigne auf Cyan untersucht wurde, zeigte sich bei keinem der Körnerarten die mindeste Spur Berliner Blau. Zur Controlle wurde bei 60 Gr. Körner ein Milligramm Cyanzink gefügt und auf's Neue destillirt. Nun wurde ganz deutlich Berliner Blau gebildet, sodaß noch $^1/_5$ Milligramm ausgereicht hatte. In Hopfenkörnern ist also jedenfalls kein $^1/_{1000}$ % Cyan anwesend, und kann deshalb wohl mit gutem Rechte die völlige Abwesenheit angenommen werden.

Die Meinung von A. Jorissen (Bull. Acad. Belgique (3) D. 8. S. 256, man vergl. auch S. 96), daß sich bei Destillation von Pflanzenstoffen mit Schwefelsäure Cyan neubildet, habe ich bei einem speciellen Versuche nicht bestätigt gefunden. Ich habe wenigstens 60 Gr. Hopfenkörner mit 10 Gr. Schwefelsäure und 300 Gr. Wasser ohne Cyanbildung destillirt.

[24]) Zur Werthschätzung des Hopfens hat man auch die botanische Analyse angewandt, um aus der Quantität Hopfendrüsen und dem Verhältnisse der Deckschuppenblätter, Stiele und Früchte den ungefähren Handelswerth des Hopfens zu ermitteln. Haberlandt, der diese Methode vorgeschlagen hat, führte eine Anzahl jener Bestimmungen aus:

	Hopfenmehl	Deckblätter	Spindel und Stengel	Reife Früchte
Saazer Stadthopfen	15.70	75.70	8.50	0.10
Steiermärkischer Hopfen	8.33	70.56	12.86	0.95
Oberösterreichischer (Neufeld)	9.75	74.37	10.88	5.00
Badenser (Schwetzingen)	19.33	76.10	13.29	0.33
Posener Hopfen N. a.	11.70	69.90	10.60	7.80
Elsässer Hopfen N. a.	7.92	75.05	17.01	0.02

Ein hoher Gehalt an Hopfendrüsen hat nur dann großen Werth für die Bierbrauerei, wenn damit ein niedriger Fruchtgehalt Schritt hält. Die reifen Früchtchen geben, wie man meint, dem Hopfen einen lauchartigen Geruch. Uebrigens geht ein hoher Drüsen- und Fruchtgehalt oft zusammen, da das Fruchtperigon reich an Drüsen ist. Im Wisconsin-Hopfen fand Haberland 21% Samen und nichtsdestoweniger 9.76% „Lupulin".

Vom wissenschaftlichen Standpunkte aus muß diese Methode eine richtige genannt werden, doch ist nach meiner Meinung eine gewissenhafte Ausführung in der Praxis zu beschwerlich und

zeitraubend, als daß sie je Eingang finden dürfte. Ich kann wenigstens nach meinen Erfahrungen keine Lanze für sie brechen.

(Man vergleiche: Haberlandt „Zur Beurtheilung des Hopfens" in der „Wiener landwirthschaftlichen Zeitung" 1875; auch Weiß [XL], S. 120.)

[26]) Man hat die Angabe gemacht, daß in England wirklich Gebrauch (oder vielmehr Mißbrauch) von dem indischen Hanfe gemacht wird zur Potenzirung einzelner Biere. Der experimentelle Beweis ist aber, wie ich glaube, wohl nicht erbracht.

[27]) So z. B. Fleck: Der Hopfen ist der narkotisch wirkende Bestandtheil des Bieres; gesetzt, derselbe sei bisher noch nicht in der Bierbrauerei zur Anwendung gelangt und sollte jetzt eingeführt werden, stünde nicht zu erwarten, daß in der Einführung einer giftigen Pflanze, wie der Hopfen wirklich ist, eine grobe Bierverfälschung erkannt würde?

Hager (Ergänzungsband): Hopfen ist keineswegs ein unschuldiger Stoff, derselbe kann sogar Vergiftungssymptome hervorbringen. Es sei nur an den Bierrausch und seine Nachwehen erinnert.

Drastischer noch drückte Wagner (XIV) sich aus: „In Bezug auf den Hopfen trifft die Chemie der begründete Vorwurf, daß sie diesen in volkswirthschaftlicher und physiologischer Beziehung so außerordentlich wichtigen Stoff bis jetzt unberücksichtigt gelassen hat. Die unbedeutendsten Pflanzen sind zum Theil gründlich untersucht; die wirksamen Bestandtheile derjenigen Pflanze aber, durch welche sich in Deutschland täglich bei Weitem mehr als eine Million Menschen in eine angehende Narkose versetzt, sind uns völlig unbekannt."

[27]) Toxicologische Literatur des Hopfens:

1. Badham: London med. gaz. Vol. XV. Oct. 25. 1834. (Ref. Ann. d. Pharm. 16. S. 317.)
2. Jauncey: Edinb. med. Journ. Febr. 1858. (Ref. Cannstatt's. J. B. 1858. V. S. 120.)
3. Baumann: Schmidt's Jahrb. 1864. Bd. CXXIII, pag. 165. (Original im Württemberger Correspondenzblatt, Bd. XXXIV, 19.)

[27]) Schmiedeberg (Arzneimittellehre) rechnet das Lupulin zu einer Klasse von Bitterstoffen, welche wenigstens an höheren Thieren keine auffälligen (?) Wirkungen auf das Nervensystem oder die Muskeln hervorbringen. Man kann zwar annehmen, daß diese Stoffe, auf gewisse in der Magenwandung eingebettete vielleicht nutritiven Zwecken dienende Nervenelemente einen analogen specifischen Einfluß ausüben, wie auf die Geschmacksnerven; indessen fehlt hiefür vorläufig jede thatsächliche Grundlage.

[28]) Medicinische Literatur des Hopfens: Hammick: Med. Chir. Zeitung 1799. III p. 22. — Deroche: Dissert. Edinburgh 1803. — Treake: Edinburgh Med. and chirg. journ. 1807. — Bigby: London med. Repository 1815. — Paris: Pharmacologia 1825. — Richter: Ausf. Arzneimittellehre I, 385. — Pfaffs: Mater. med. VII, 181. — Vogt: Pharmacodynamik I, 584. — Page: Canstatt's H. B. 1851. — Haitshorne: Amer. Journ. of med. Sc. 1849. — Debout: Bulletin de thérap. XXVIII, 557. XLIII, 325. XLIV, 289, 385. XLLVIII, 128. — Ricord: Nouv. Dict. de méd. et de chir. méd pract. — Reil: Mat. Med. 1857. — Fronmüller: Klinische Studien, Erlangen 1869. — Lambaco: Ebendaselbst, XLVII, 161. — Pescheck: Brit. and For. med. chir. Rev. 1865. — Herzfelder: Bull. de thér. LII, 187. — Wood: Trans. of the Coll. of Phys. of Philadelphia 1857. — Stellé: Therap. II, 64. — Mitscherlich: Lehrb. II, 134. Husemann: Pflanzenst. — Tonssagrives: Traité de Mat. Méd. 1885.

[28]) Die Untersuchung Fronmüller's ist leider nicht wiederholt und kann in keinem Falle maßgebend sein, denn wir müssen vom chemischen Standpunkte bemerken, daß das „Lupulin" meistens im werthlosen Zustande, oft noch mit Sand und Oker verfälscht, in den Apotheken angetroffen wurde und noch wird. (Rump, Archiv d. Pharm., Bd. CLXXXIX, S. 232, 1869.) Im Pharm. Lehrb. ist bis jetzt der Aschengehalt nicht normirt. van Ledden Hulsebosch (Weekbl. voor Pharm. 1883) fand denn auch in zwei Proben „Lupulin" des Handels 30,5 und 30,1% Asche, wovon 8% Fe_2O_3. Die Verfälschung mit „Colcothar Vitrioli" zeigte sich öfters auch darin, daß ein „Decoctum Chinae cum Lupulino" von schmutzig-schwarzer Farbe in den Apotheken dispensirt wurde, was bei Verwendung guten Hopfenmehles natürlich unmöglich ist. Rothbraunes, stark nach Baldriansäure (altem Käse) riechendes „Lupulin" ist jedenfalls verwerflich, die Farbe sei gelb oder orangegelb, der Geruch angenehm aromatisch. Es wäre wünschenswerth, daß die Pharmacopoeen die Selbstbereitung des „Lupulins" durch den Apotheker vorschrieben, am liebsten

aus ungeschwefeltem frischen Hopfen. Die Aufbewahrung hat in einer Flasche mit Kalkstöpsel (Methode Cornelis) am dunklen Orte, nicht länger als für ein Jahr, stattzufinden.

Aus wildem Thüringer Hopfen habe ich ein gelbes „Lupulin" von feinstem Geruch bereitet und Monate lang ohne irgend eine Veränderung aufbewahrt.

29) „Il favorise le sommeil, en écartant la douleur qui l'entrave, mais non en le provoquant" (Dict. encycl. des Sc. méd.)

30) Le houblon a été successivement considéré comme apéritif, eupeptique, tonique, authelminthique, sédatif, dépuratif etc. La propriété d'exciter l'appétit et de tonifier l'estomac est tout ce qui reste aujourd'hui de ce fastueux programme; mais une attention particulière a été accordée, dans ces dernières années, à l'étude du lupulin qui a pris, en therapeutique, une place bien autrement importante que celle qui a jamais été attribuée au houblon. Le lupulin n'est pas toxique, mais c'est un médicament d'une activité réelle. Cette substance agit assez énergiquement sur les centres nerveux. Le cerveau aceux son action par de la pesanteur de tête, une tendance au sommeil etc., mais c'est surtout sur la moelle épinière et particulièrement sur son centre génital, que ses effets paraissent se concentrer. Le lupulin produit une véritable réfrigération, manifeste surtout quand on l'oppose à un état d'éréthisme génésique au priapisme, à la nymphomanie.

Que le lupulin ne réussisse pas toujours, c'est le lot de tous les médicaments, mais qu'il n'occupe pas dans la série des anaphrodisiaques une place importante, c'est ce que l'on ne saurait concéder. (Traité de Matière médicale, de J. B. Tonssagrives, Paris 1885.)

31) Die Anwendung der verschiedenen Hanfpräparate (Haschisch, Churius, Bhang u. s. w.) ist eine sehr ausgedehnte, denn es ist der Hanf nicht nur das Narkoticum der Völker von Hindostan, Arabien, Persien, Algier, sondern auch vieler centralafrikanischer Stämme. Mein Bruder erzählt in seiner Reisebeschreibung der Kongo-Länder (Tydschr. Nederl. Aardr. Gew. 1886) den schrecklichen Einfluß, welchen das Rauchen der wilden Hanfe („Liamba" der Kongo-Sprache) auf den Neger ausübt und ihn rasch zur vollkommenen Stupidität herabsinken läßt.

Welche Stoffe im Hanf wirksam sind, hat sich trotz zahlreicher Untersuchungen bisher nicht feststellen lassen. Auch in Betreff der Schwierigkeit, welche sie der chemischen Untersuchung entgegenstellen, sind Hanf und Hopfen nahe verwandt.

31) Bei den großen Widersprüchen und der großen Oberflächlichkeit des vorliegenden Materials sind weitere Untersuchungen sehr wünschenswerth (Handb. der Arzneimittellehre, Nothnagel und Roßbach, 5. Auflage 1884.)

32) Auch über die Zuverlässigkeit des Lupulins als Sedativum sind die Meinungen sehr getheilt; gewisse Praktiker treiben eine Art von Lupulin-Cultus, während andere nichts davon wissen wollen und höchstens unter Lächeln zugestehen, daß allerdings Bier, in gehörigen Quantitäten getrunken, berauschend wirke. (Therapeutik von Köhler 1876.)